OCT 9 - 1933

NEUE FOLGE · BAND 138 · HEFT 6–8

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN

FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, A. DARAPSKY
K. ELBS, H. MEERWEIN, P. PFEIFFER
B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

SALOMONSTRASSE 18 B

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band (12 Hefte) im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.60, für das Ausland Rm. —.70

Inhalt

Seite

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

W. Dilthey und W. Höschen: Diflavylenoxyde. (Über Pyreniumsalze, XXI) 145

Mitteilung aus dem 2. Chem. Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau

A. J. Jakubowitsch: Über negative Gruppen enthaltende Alkylarsonsäuren. I. Mitteilung: Versuche zur Darstellung von Dichlornitro-methylarsonsäuren 159

Mitteilung aus dem Indian Institute of Science, Chemische Abteilung Bangalore

V. Anna Rao und P. C. Guha: Studien über die Waldensche Umkehrung. I. Teil: Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei Waldenschen Umkehrungen 167

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Hans Kleinfeller und Walter Frercks: Versuche zum Aufbau „diamantoider" Stoffe 184

O. Hinsberg: Über γ-Trimethylentrisulfid-Perchlorat 207

O. Hinsberg: Über das Trimethylentrisulfid vom Schmp. 247° . . . 214

Mitteilung aus dem Laboratorium der Arti-Aktiengesellschaft, Wuppertal-Barmen

W. Kesting: Die Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten . . 215

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

R. Stollé und M. Merkle: Über „Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid" 221

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.
Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, die vom Verlag bekanntgegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstr. 18 B

Die Wissenschaft muss es verlangen!

Bei der Herstellung der S. & S.-Filtrier-Papiere haben wir von jeher streng darauf geachtet, daß die wissenschaftlichen Anforderungen nie von reingeschäftlichen Interessen in den Hintergrund gedrückt werden. Durch die unbeirrte Befolgung dieses Grundsatzes haben wir erreicht, daß sich alle S. & S.-Filtrier-Papiere durch absolute Gleichmäßigkeit und Zuverlässigkeit auszeichnen — ein Vorzug, der bei wichtigen Analysen nicht hoch genug gewertet werden kann und daher für den Einkauf in erster Linie entscheidend sein dürfte.

FILTRIER-PAPIERE

» vorbildlich seit über 50 Jahren «

CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/RL.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 138, Heft 6—8 **25. September 1933**

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

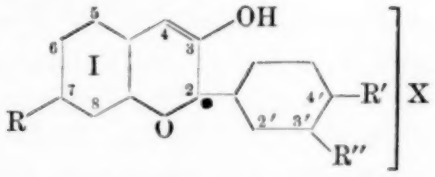
Diflavylenoxyde

(Über Pyreniumsalze, XXI[1])

Von **W. Dilthey** und **W. Höschen**

(Eingegangen am 27. Juni 1933)

Die Auffindung neuer Äthylene gelang ausgehend von 3-Oxyflaveniumsalzen (Formel I).



Kocht man ein Perchlorat dieser Art mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat, wobei auf eine vollständige Lösung des Salzes verzichtet werden kann, so verschwindet die gelbe Salzfarbe unter Farbumschlag nach Rot und es scheidet sich alsbald eine rote Krystallmasse ab, die man aus Chloroform–Methylalkohol in schönen braunroten messingglänzenden Nadeln erhalten kann. Der Körper enthält keinen Überchlorsäurerest mehr, ist kein Salz mehr; aber das Molekulargewicht zeigt eine Verdoppelung der organischen Komponente an. Dies, zusammen mit dem Analysenresultat und den Eigenschaften, läßt für die Substanz die folgende Formel (II) als zutreffend erscheinen.

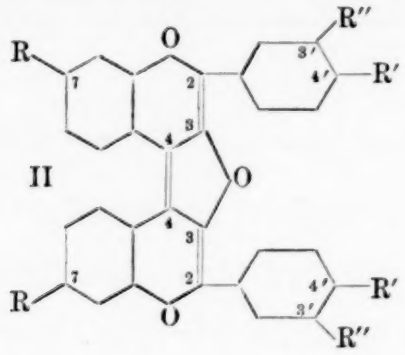
Die Verbindung würde damit in die Klasse der Diflavylene gehören, die in letzter Zeit von Schönberg[2]) bearbeitet wurde.

---

[1]) XX. Mitteilung: Dies. Journ. [2] **138**, 42 (1933).

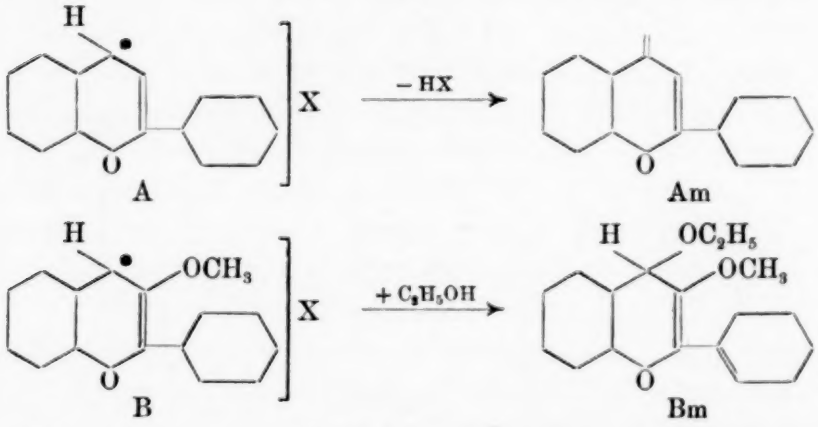
[2]) Schönberg u. Nickel, Ber. **64**, 2324 (1931). Vgl. ferner Lehmstedt u. Hundertmark, Ber. **62**, 1066 (1929); Bergmann u. Corte, Ber. **66**, 42 (1933) u. a.

Die Verbindung, in der R, R′, R″ = H sind, würde als 4,4-Diflavylen-3,3-oxyd zu bezeichnen sein.



Der Reaktionsmechanismus

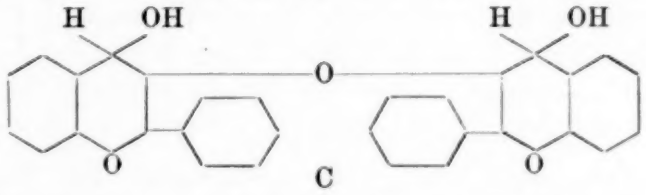
Zur Beantwortung der Frage, auf welchem Wege das Reaktionsprodukt zustande kommt, ist zunächst zu beachten, daß ein einfaches Flaveniumsalz, das der Formel A entspricht, mittels Natriumacetats in Acetanhydrid oder anderen Lösungsmitteln kein Diflavylen ergibt. Die Reaktion kann also nicht so verlaufen, daß durch Natriumacetat dem Salz HX entzogen wird und sich dann das Methylen zum Äthylen dimerisiert.



Ebensowenig tritt Reaktion ein, wenn in 3-Stellung des Pyreniumringes ein Methoxyl eingeführt wird (Formel B). Ein solches 3-Methoxy-flaveniumsalz liefert mit Natriumacetat in Acetanhydrid lediglich das unbeständige Flavenol, vielleicht auch dessen Acetat, in Alkohol den stabilen prächtig krystallisierenden Äthyläther (Formel Bm), dessen Äthoxyl auch am 2-C-Atom haften kann, aber kein Äthylen.

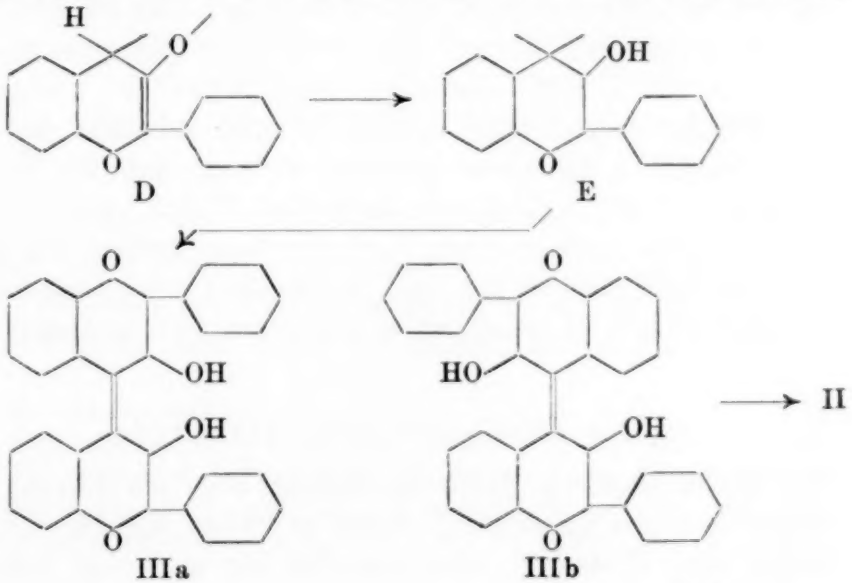
Auf der anderen Seite geben jedoch die Reaktion die meisten 3-Oxyflaveniumsalze mit freiem Hydroxyl in 3-Stellung, auch solche, die in den Benzolkernen noch weiter oxydiert sind. 3,4′-Dioxy- sowie 3,3′,4′-Trioxy-flaveniumsalze geben die Reaktion ebenso gut, wie die Derivate des Resorcylaldehyds, die außer in 3-Stellung noch in 7-Stellung hydroxyliert sind. Hinderlich scheint lediglich eine Hydroxylgruppe in 5-Stellung zu sein; doch sind diese Versuche noch nicht abgeschlossen.

Die Tatsache, daß für den positiven Ausfall der Reaktion eine freie Hydroxylgruppe in 3-Stellung nötig ist, zwingt wohl zu der Annahme, daß von der Hydroxylgruppe aus die Reaktion eingeleitet wird. Wenn dies etwa so geschähe, daß 2 Molekeln H_2O abspalten, wobei ein Anhydrid C sich bilden



C

würde, das dann durch doppelten Wasserverlust das Diflavylen (Formel II) ergeben würde, so wäre nicht einzusehen, weshalb zur Äthylenbildung das freie Hydroxyl in 3-Stellung überhaupt nötig ist. Anders liegen die Dinge aber, wenn man annimmt, daß das H-Atom der Hydroxylgruppe sich mit dem negativen Rest als HX ablöst. Das hierbei entstehende Biradikal (Formel D)



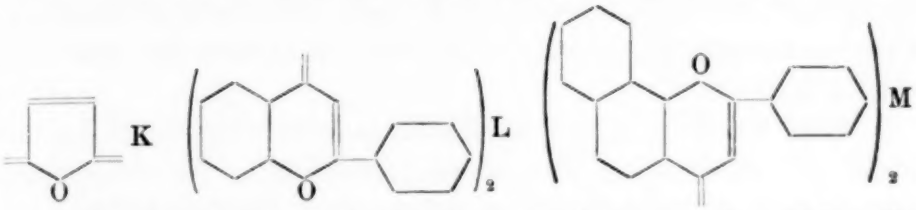
könnte sich in E umlagern und von hier aus das Diflavylen (Formel IIIa, b) sich bilden, das alsdann Wasser abspaltet und in II übergeht.

Dieses Reaktionsschema gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß es gelang, einen der Zusammensetzung IIIa oder b entsprechenden Körper als Benzoladdukt vom Schmp. 192° in Substanz zu fassen. Man würde ihm, da er schon durch leichtes Erwärmen mit Eisessig in das Diflavylenoxyd II übergeht, die cis-Formel IIIa beilegen. Dem steht jedoch entgegen, daß er mit konz. Säuren (Schwefelsäure, Überchlorsäure) nur eine gelbe Halochromie zeigt, während diejenige des Diflavylenoxyds (Formel II) rot ist. Allerdings ist diese rote Halochromie dem Körper II auch nicht eigen, sondern, wie unten gezeigt wird, seinem Oxydationsprodukt; die cis-Verbindung IIIa müßte aber in Eisessig mit konz. Säuren leicht Wasser abspalten und rote Farbe annehmen, was jedoch unter keinen Umständen, auch nicht beim Erwärmen geschieht. Erst nach Zusatz von Natriumacetat, also nach dem Abstumpfen der Säure, tritt das Diflavylenoxyd (Formel II) auf. Durch die Salzbildung wird somit die Wasserabspaltung von III zu II verhindert. Dies wäre bei Annahme der cis-Verbindung IIIa wenig wahrscheinlich. Der gelben Substanz vom Schmp. 192° käme somit die trans-Formel IIIb zu, für die Eisessig oder Acetanhydrid Umwandlungsmittel in die cis-Form und damit in das Diflavylenoxyd (Formel II) wären, nicht aber solche Säuren, deren Stärke Salzbildung hervorrufen muß. Der letztgenannte Umstand ist gewiß recht auffällig; denn wenn die Umlagerung mit starken Säuren nicht erfolgt, so muß entweder die wenig wahrscheinliche Annahme gemacht werden, daß die Äthylenbindung bei der Salzbildung unberührt bleibt, oder aber es müßte angenommen werden, daß die Besonderheit der Ionenlage die freie Drehbarbeit und damit die Umlagerung hindert. Zur endgültigen Klärung ist eine weitere Untersuchung nötig.

Die Farbe der Diflavylenoxyde

Recht schwierig dürfte es zunächst sein, die tiefrote Farbe dieser Äthylene zu deuten. Zwar enthalten sie ein chinoides konjugiertes System K, aber dasselbe hat auch das Diflavylen

Schönbergs (entsprechend L), das ebenso wie das von Arndt[1]) entdeckte Dithioxanthylen farblos oder schwachgelb ist. Da dasselbe auch für das noch offene Dioxy-diflavylen (Formel III) gilt — es ist nur gelb — müßte man somit dem den Furanring schließenden Sauerstoffatom eine besondere Farbwirkung zutrauen. Dies kann aber wiederum nicht die prinzipielle Farbursache sein, da das Dibenzoflavylen (M) Schönbergs[2]) ebenfalls rot ist ohne einen Furanring zu besitzen.[3])



Aus der Tatsache, daß einige, anscheinend aber nicht alle dieser Äthylene zwar in der Kälte farblos sind, in der Hitze jedoch farbig bis zu blau werden, glaubte Schönberg[4]) als Erster schließen zu müssen, daß ein Übergang von der farblosen Äthylenform in die farbige Biradikalform möglich sei; alle farbigen Äthylene würden danach in der Biradikalform vorliegen.

Eine solche Betrachtung fußt auf der Tatsache, daß das farblose Hexaphenyläthan in zwei gelbe Triphenylmethylradikale dissoziieren kann, so daß sich ein Gleichgewicht folgender Art bildet:

$$(C_6H_5)_3C{-}C(C_6H_5)_3 \rightleftharpoons 2(C_6H_5)_3C$$

F farblos G gelb

$$R_2C{=}CR_2 \rightleftharpoons R_2C{-}CR_2 \longrightarrow R_2C\!<\!>\!CR_2$$

H J J'

Ob man aber ein solches Gleichgewicht auch für ein Äthylen annehmen darf, erscheint doch sehr fraglich. Denn wenn auch je zwei Valenzen der Äthylenkohlenstoffatome an der Äthylenbindung beteiligt sind, so findet diese „Doppelbindung" doch

---

[1]) Arndt u. Lorenz, Ber. **63**, 3129 (1930).

[2]) Schönberg, Kaltschmidt u. Schulten, Ber. **66**, 249 (1933).

[3]) Vgl. auch die tief braunrote Farbe des Diphenylpyrylens und Diphenylthiopyrylens; Arndt, Scholz und Nachtwey, Ber. **57**, 1903 (1924); Arndt, Nachtwey u. Pusch, Ber. **58**, 1646 (1925).

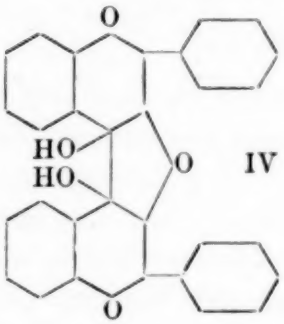
[4]) A. a. O.

keine Begründung in den energetischen Verhältnissen, kann demnach auch nicht in den zwei Symbolen H und J als Ausdruck verschiedener Zustände dargestellt werden.[1]) Valenzchemische und elektronentheoretische Spekulationen klären diese Frage also nicht. Ganz klar wird sie aber bei koordinationschemischer Betrachtung. Beim Übergang von F nach G tritt insofern eine wesentliche Änderung auf, als der in F vierbindige Kohlenstoff in den dreibindigen Kohlenstoff (in G) übergeht. Beim Übergang von H nach J ändert sich jedoch koordinationschemisch nichts, da beide Kohlenstoffatome dreibindig bleiben.

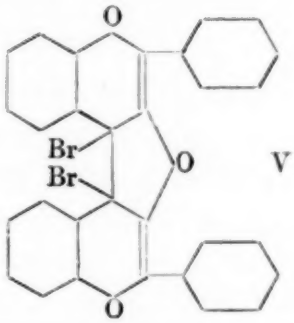
Erst durch vollständiges Auseinanderbrechen der Äthylenlücke (J') würde eine Veränderung eintreten, die derjenigen von F nach G zu vergleichen wäre. Der hierbei auftretende koordinativ doppelt ungesättigte (zweibindige) Kohlenstoff müßte auch im unpolaren Zustand ein kräftiger Chromophor sein und würde die tiefe Farbe unserer Äthylene bzw. deren Thermo- oder Photochromie besser deuten als ein relativ schwach wirkendes dreibindiges C-Atom. Letzteres würde wohl nur dann für die Deutung solch tiefer Farben in Frage kommen, wenn in diesen Äthylenen ionoide Pole aufträten. In beiden Fällen müßten die farbigen Äthylene (vor den farblosen) durch erhöhte Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sein. Dies ist auch bei den vorliegenden Diflavylenoxyden der Fall. Zwar sind sie in trockenem Zustand gut haltbar, in Lösung aber verändern sie sich an Licht und Luft ziemlich rasch. Eine Chloroformlösung des einfachsten Äthylens, die gelbrot ist mit starker gelber Fluorescenz, die sich in geschlossenem Gefäß und im Dunkeln längere Zeit hält, bleicht bei Zutritt von Licht und Luft zu blaßgelb aus, wobei die Fluorescenz nach Grün wechselt. Vielleicht ist auch diese Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff für die schlechten Ausbeuten verantwortlich zu machen. Wurde nämlich das Diflavylen-3,3-oxyd zur Reinigung in heißem Acetanhydrid gelöst, so krystallisierte zwar beim Erkalten die Ausgangssubstanz wieder aus, aber in erheblich verminderter Ausbeute. Dagegen ließ sich aus den Mutterlaugen

[1]) Daß bei Temperaturänderung in der Äthylenlücke Zustandsänderung eintritt, ist wohl klar aber wohl kaum jedesmal durch eine Formel wiederzugeben.

das Glykol IV gewinnen, das durch Oxydation der Äthylenbindung des Oxydes entstanden ist. Es zeigt in konz. Schwefelsäure dieselbe rote Halochromie (mit zwei Absorptionsstreifen, deren Maxima grob geschätzt bei $\lambda = 505$ und 540 mμ liegen) wie das unten erwähnte schwachgelbe Bromid des Diflavylenoxyds und auch des Diflavylenoxyds selbst. Gibt man nämlich letzteres in konz. Schwefelsäure, so bemerkt man anfänglich einen tieferen violettstichigeren Farbton, der aber rasch nach hellrot wechselt; und nun läßt sich durch Eingießen in Wasser das Diflavylenoxyd nicht mehr regenerieren.



IV

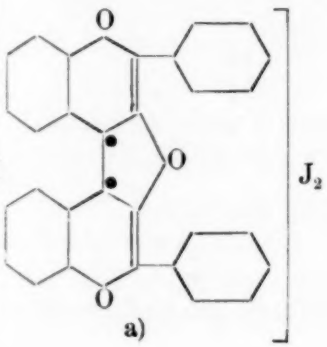


V

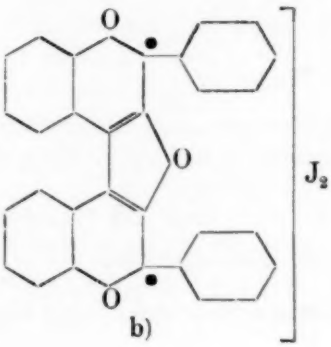
Aus dem Gesagten geht hervor, daß das Diflavylenoxyd recht reaktionsfähig ist. Seine Additionsfähigkeit zeigt sich besonders gegenüber Halogenen. Mit Brom und Jod liefert es z. B. Addukte von salzartigem Charakter, die aber nicht sehr beständig sind. So löst sich das zunächst dunkelbraunrot ausfallende Bromid alsbald wieder in der Mutterlauge auf, wobei ein gelbes Bromderivat wahrscheinlich obenstehender Formel (V) entsteht.

Das mit Jod ausfallende grünschwarze Jodid ist ein Dijodid, dem vielleicht eine der folgenden Salzformeln zukommt, wobei der ersten Formel der Vorzug gegeben wird:

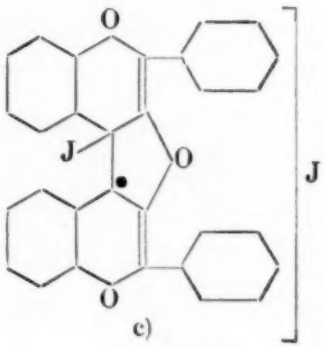
VI



a)



b)



c)

Der tiefen Farbe wegen hätte man es zunächst für ein Perjodid halten können, doch ist es kaum auffällig, wenn zu einem roten Äthylen ein schwarzes Jodid gehört. Jedenfalls muß die Addition des Jods im wesentlichen eine polare sein, da sonst die tiefe Farbe des Jodids unverständlich bliebe. Sehr zu berücksichtigen bliebe aber auch die dritte der angegebenen Formeln als einer „Zwischenstufe", wie sie von Arndt für solche tieffarbigen Salze vorgeschlagen wurden.

Die in Aussicht genommene nähere Untersuchung wird hier vielleicht Klarheit schaffen.

Experimenteller Teil

4,4-Diflavylen-3,3-oxyd. (Formel II, R, R', R'' = H)

Ein Gemisch von 5 g 3-Oxy-flavenium-perchlorat (Formel I) 5 g wasserfreiem Natriumacetat und 20 g Essigsäureanhydrid wurde eine halbe Stunde rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten wurde die braunrote feste Masse filtriert, mehrmals mit Methylalkohol, dann einige Male mit Wasser, schließlich nochmals mit Methylalkohol gewaschen. Braune Nädelchen. Ausbeute: 1,3 g Rohprodukt = 40 % d. Th. Die Ausbeute wurde auch nicht höher, wenn man die Reaktion im Stickstoffstrom durchführte. Aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiert wurde das Diflavylenoxyd in dunkelbraunen Nadeln erhalten. Jedoch war das Kochen mit Acetanhydrid mit erheblichen Verlusten verbunden. (Aufarbeitung dieser Acetanhydrid–Mutterlaugen und Gewinnung des 4,4-Diflavylen-3,3-oxyd-glykols siehe weiter unten.) In prachtvoll roten, grünlich schimmernden Nadeln wurde das Diflavylenoxyd gewonnen durch Lösen des Rohproduktes in Chloroform und Ausfällen durch vorsichtige Zugabe von Methylalkohol. Schmp. 252—260° (u. Zers.).

0,03214 g Subst.: 0,09947 g CO_2; 0,01204 g H_2O.[1])

$C_{30}H_{18}O_3$	Ber.	C 84,48	H 4,26
	Gef.	„ 84,41	„ 4,19

0,0056, 0,0060, 0,0093 g Subst.: in 0,1039, 0,1979, 0,1383 g Campher, 5,25, 2,75, 6,25° Depression. — 0,0856, 0,1321 g Subst.: in 30,075, 30,075 g $C_6H_5NO_2$, 0,050, 0,076° Depression.

Ber. M 426 Gef. M 410, 442, 431, 399, 406

Die Substanz ist halogenfrei.

[1]) Die Halbmikroanalysen wurden nach der Methode von H. Berger ausgeführt.

In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe ohne Fluorescenz. Die Lösung zeigt 2 Absorptionsbanden mit den geschätzten Maximen $\lambda = 505$ und 540 mμ.

Von Chloroform, Toluol, Pyridin, Chlorbenzol wird die Substanz leicht gelöst mit gelbstichig roter Farbe und violettem Ablauf. In der Verdünnung zeigen die Lösungen leuchtend gelbe Fluorescenz. Wenig löst sich der Körper in Eisessig, Aceton, Äther, Methylalkohol. In Wasser ist er unlöslich.

Die Chloroformlösung des Diflavylenoxyds zeigt in nicht zu verdünnter Form nur Durchlässigkeit für Rot und Teile von Gelb. Von $\lambda = 560$ mμ ab wird alles absorbiert. In verdünnter Lösung, die mehr violettstichig ist, treten zwei scharfe Banden auf mit den Maximen bei 490 und 526 mμ.

Unter der Einwirkung des Sonnenlichtes bleichen die Lösungen, gleichgültig ob unter Luftzutritt oder Ausschluß der Luft rasch aus. Die Fluorescenz ändert sich nach blaugrün, während die Farbe sich nach Gelb aufhellt. Bei Ausschluß von Licht sind die Lösungen wochenlang haltbar.

Aus einer Lösung in Chlorbenzol fällt mit einer Lösung von Jod in Chlorbenzol ein schwarzgrünes krystallines Jodid (vgl. Formel VI).

0,1270 g Subst.: 0,0896 g AgJ.

$C_{30}H_{18}O_3J_2$ Ber. J 37,33 Gef. J 38,14

Mit einer chlorbenzolischen Bromlösung scheidet das Diflavylenoxyd ein dunkelbraunes Bromid ab. Beim Erwärmen geht dies wieder in Lösung und beim Erkalten fällt ein gelbes Produkt aus.

Das 4,4-Diflavylen-3,3-oxyd wurde ebenfalls gewonnen, wenn man das 3-Oxy-flavenium-perchlorat mit der gleichen Menge Natriumformiat und der fünffachen Menge wasserfreier Ameisensäure kochte, nach dem Erkalten filtrierte, wie oben beschrieben auswusch und aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisierte. Die Identität mit dem bei Verwendung von Natriumacetat und Acetanhydrid erhaltenen Produkt wurde durch Mischschmelzprobe festgestellt. Halochromie mit konz. Schwefelsäure und Lösungsfarbe waren ebenfalls identisch.

Schließlich kann derselbe Körper auch durch Kondensation in Alkohol erhalten werden.

Eine Mischung von 5 g 3-Oxy-flavenium-perchlorat, 5 g Natriumacetat und 30 ccm Alkohol wurde 8 Stunden auf dem Wasserbade gekocht, nach dem Erkalten filtriert und mit Methylalkohol, Wasser, Methylalkohol ausgewaschen. Der Rückstand wurde aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert. Die Mischschmelzprobe erwies die Identität der auf den 3 Wegen erhaltenen Produkte. Ausbeute: 0,85 g reine Substanz.

Die vom Kondensationsprodukt befreite alkoholische Lösung schied auf Zusatz von Wasser eine braungelbe amorphe Masse ab, die abfiltriert wurde. Nach mehrtägigem Stehen unter wenig Äthylalkohol blieb ein bräunlich-gelber Rückstand vom Schmelzpunkt 160—180°, dessen Chloroformlösung am Licht grüne Farbe annahm. Durch vorsichtige Wasserzugabe zu der alkoholischen Lösung fiel wiederum ein gelbes Produkt vom Schmelzpunkt 150—175°, dessen Lösung in Chloroform sich am Licht ebenfalls grün färbte. Alle weiteren Fällungen mit Wasser verschmierten. (Isolierung des 3,3-Dioxy-4,4-diflavylens vgl. weiter unten.)

Eine kleine Probe dieser braungelben Masse schied, kurze Zeit mit einigen Kubikzentimetern Eisessig auf dem Wasserbade erwärmt, das oben beschriebene Diflavylen-3,3-oxyd ab. Nach der Zugabe von etwas Perchlorsäure zu dem dunkel gefärbten Filtrat fiel nach mehrtägigem Stehen eine dunkle Krystallmasse vom Schmp. 236,5—237,5° aus. Die Substanz ist ein Perchlorat, dessen Halochromie mit konz. Schwefelsäure rot ist.

3,3-Dioxy-4,4-diflavylen. (Formel IIIa oder b)

Wurden 3 g 3-Oxy-flavenium-perchlorat mit 3 g Natriumacetat in 25 ccm Alkohol nur etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt, so hatten sich geringe Mengen des Diflavylenoxyds gebildet, die abgetrennt wurden. Aus dem stark eingeengten Filtrat fiel beim Stehen über Nacht das 3,3-Dioxy-4,4-diflavylen, mit dem braunroten Diflavylenoxyd vermengt aus. Der feste Rückstand wurde abfiltriert, mit wenig Alkohol, Wasser und nochmals mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus wenig Benzol umkrystallisiert. Die Substanz zeigt dann gelbe Farbe und schmilzt bei 192—193°. Sie krystallisiert mit einem halben Mol Krystallbenzol.

4,147 mg Subst.: 12,456 mg CO_2, 1,800 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}O_4 + {}^1/_2 C_6H_6$	Ber. C 81,96	H 4,80
	Gef. „ 81,92	„ 4,86

Bestimmung des Krystallbenzols durch Trocknen bei 100° im Vakuum:

0,02990 g Subst.: 0,00222 g Gewichtsverlust.

${}^1/_2 C_6H_6$	Ber. 8,08	Gef. 7,43

Bei kurzem Erwärmen in Eisessig verwandelt sich das 3,3-Dioxy-4,4-diflavylen in das Diflavylen-3,3-oxyd; letzteres wurde durch Mischschmelzprobe identifiziert.

Merkwürdigerweise gelang die Umwandlung des Dioxykörpers in das Oxyd nicht durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure. Man erhielt nur schwach orangegelbe Halochromie anstatt der erwarteten roten. Desgleichen mißlangen die Versuche, diesen Umsatz mit Eisessig–Schwefelsäure oder Eisessig–Perchlorsäure durchzuführen. Die Ergebnisse waren die gleichen wie oben. Entfernte man jedoch durch Zugabe von Natriumacetat die Säure, so trat bei kurzem Erwärmen sofort die für das Oxyd charakteristische Fluorescenz auf, die allerdings bald unter der Einwirkung des Lichtes verblaßte.

Die gelbe Lösung des 3,3-Dioxy-4,4-diflavylens in Chloroform oder Toluol wird am Sonnenlicht blau; im Dunkeln geht die Farbe nach längerer Zeit wieder nach Gelb zurück. Jedoch ist dieser Vorgang nicht beliebig oft reproduzierbar.

(4,4-Diflavylen-3,3-oxyd)-4,4-glykol (Formel IV)

Die beim Umkrystallisieren des 4,4-Diflavylen-3,3-oxyds in Essigsäureanhydrid abfallenden Mutterlaugen wurden mit viel Wasser vermischt über Nacht stehen gelassen. Es hatte sich dann eine amorphe gelbe Substanz abgeschieden, die nach dem Filtrieren mit rauchender Salzsäure etwa 4 Stunden rückfließend gekocht wurde. Der schwarze harzige Rückstand wurde heiß abfiltriert und noch einige Male mit rauchender Salzsäure ausgekocht. Aus den Filtraten fiel nach dem Erkalten ein gelber Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol–Wasser den Schmp. 197—198° (u. Zers.) zeigte. Er wurde mit Benzin (Sdp. 65—95°) kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wodurch der Schmelzpunkt auf 201—202° (u. Zers.) stieg. Nach dem Trocknen

wurde aus Methylalkohol–Wasser umgefällt, filtriert, einige Male mit ganz wenig Methylalkohol dann mehrmals mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet Schmp. 201—202° (u. Zers.). Die Schmelze war rot. Die Halochromie in konz. Schwefelsäure war orangerot, von der des Diflavylenoxyds nicht zu unterscheiden, auch nicht bei spektroskopischer Betrachtung.

4,552 mg Subst.: 13,045 mg CO_2, 1,820 mg H_2O.

$C_{30}H_{20}O_5$	Ber. C 78,25	H 4,38
	Gef. „ 78,16	„ 4,47

Die oben beschriebene Methode zur Isolierung des Glykols war besser als das Auskochen mit einem Gemisch von gleichen Teilen rauchender Salzsäure und Methylalkohol. Nach der letzteren Art wurden stärker verharzte, schwer zu reinigende Produkte erhalten.

4,4-Di-(4'-acetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (Formel II, R u. R'' = H, R' = O.CO.CH_3)

3,4'-Dioxy-flavenium-chlorid[1]) (Formel I, R u. R'' = H, R = OH) wurde dargestellt durch Sättigung einer Lösung von 3,1 g Salicylaldehyd (1 Mol.) und 6,0 g ω,4-Diacetoxy-acetophenon (1 Mol.) in 25 ccm Eisessig mit trocknem Chlorwasserstoff. Das krystalline Produkt wurde nach 4 Tagen abgesaugt, mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute an rohem Chlorid betrug 6,4 g.

5,0 g dieses rohen Chlorids wurden ohne weitere Reinigung mit 5,0 g Natriumacetat in 25 ccm Essigsäureanhydrid 1 Stunde rückfließend gekocht. Der nach dem Erkalten erstarrte Kolbeninhalt wurde scharf abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Methylalkohol ausgewaschen. Es blieb 1,4 g Rohprodukt zurück = 35% d. Th. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Acetanhydrid wurden 0,3 g Reinprodukt in dunkelroten Krystallen erhalten, die bei 278—283° schmolzen.

0,02768, 0,03721 g Subst.: 0,07663, 0,10278 g CO_2, 0,00898, 0,01361 g H_2O.

$C_{34}H_{22}O_7$	Ber. C 75,25	H 4,09
	Gef. „ 75,50, 75,33	„ 3,63, 4,09

[1]) Robertson u. Robinson, Journ. chem. Soc. **1927**, 2203.

Die im Flaveniumsalz vorhandene freie Hydroxylgruppe ist also nach diesem Analysenergebnis bei der Reaktion acetyliert worden.

Konz. Schwefelsäure löst die Substanz mit braunroter Farbe.

4,4-Di-(7,4′-diacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (Formel II, R u. R′ = O.CO.CH_3, R″ = H)

In derselben Weise wie beim 3,4′-Dioxykörper beschrieben wurde das 3,7,4′-Trioxy-flavenium-chlorid[1]) (Formel I, R u. R′ = OH, R″ = H) dargestellt aus 6,0 g ω,4-Diacetoxy-acetophenon und 3,5 g β-Resorcylaldehyd in 25 ccm Eisessig. Die Ausbeute an rohem Chlorid betrug 6,75 g.

Von diesem Rohchlorid wurden 5,0 g wie früher mit 5,0 g Natriumacetat und 25 ccm Essigsäureanhydrid behandelt. Sie ergaben 2,5 g Rohprodukt = 44% d. Th. Durch Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid wurden 0,4 g dunkelrote mikrokrystalline Nadeln vom Schmp. 226—254° erhalten. Besser wird aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert.

0,03610 g Subst.: 0,09151 g CO_2, 0,01190 g H_2O.

$C_{38}H_{26}O_{11}$	Ber. C 69,28	H 3,98
	Gef. „ 69,13	„ 3,69

Die Halochromie in konz. Schwefelsäure ist gelbstichig grün.

4,4-Di-(3′,4′-diacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (Formel II, R = H, R′ u. R″ = O.CO.CH_3)

3,3′,4′-Trioxy-flavenium-chlorid[2]) (Formel I, R′ u. R″ = OH, R = H) wurde erhalten, indem man in analoger Weise wie oben 5,4 g ω,3,4-Triacetoxy-acetophenon und 2,3 g Salicylaldehyd in 15 ccm Eisessig mit trocknem Chlorwasserstoffgas kondensierte. Die Ausbeute an Rohchlorid betrug 5,8 g.

Durch einstündiges Kochen von 4,0 g dieses Rohchlorides mit 4,0 g Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid wurden 1,8 g Rohprodukt = 40% d. Th. erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus Acetanhydrid blieben 0,6 g schöne rote Krystalle, die bei 235—240° schmolzen. Sie werden besser aus Chloroform–Methylalkohol umkrystallisiert.

---

[1]) Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. **125**, 192 (1924).

[2]) Robertson u. Robinson, Journ. chem. Soc. **1926**, 1954.

0,03165 g Subst.: 0,07992 g CO_2, 0,01121g H_2O.

$C_{38}H_{26}O_{11}$	Ber. C 69,28	H 3,98
	Gef. „ 68,87	„ 3,96

In konz. Schwefelsäure löst sich die Substanz schwarzbraun.

4,4-Di-(7,3′,4′-Triacetoxy-flavylen)-3,3-oxyd (Formel II, R, R′, R″ = O.CO.CH_3)

Wenn man 4,3 g β-Resorcylaldehyd und 9,15 g ω,3,4-Triacetoxy-acetophenon in 25 ccm Eisessig wie früher mit Chlorwasserstoff kondensiert, erhält man 10,4 g rohes 3,7,3′,4′-Tetraoxy-flavenium-chlorid[1]) (Formel I, R, R′, R″ = OH).

Durch 1 stündiges Kochen mit 5,2 g Natriumacetat und 25 ccm Acetanhydrid wurden aus 5,2 g des rohen Chlorids 1,4 g Rohprodukt = 21% d. Th. isoliert. Aus Acetanhydrid krystallisierten 0,5 g reine Substanz von dunkelroter Farbe; die erst gegen 260° durchgeschmolzen war, während das Sintern schon bei 200° begann.

0,03315 g Subst.: 0,07876 g CO_2, 0,01142 g H_2O.

$C_{42}H_{30}O_{15}$	Ber. C 65,10	H 3,91
	Gef. „ 64,80	„ 3,86

Von konz. Schwefelsäure wird sie mit gelblich-grüner Farbe gelöst.

Den Assistenten Herren Dr. Ferd. Quint und Dr. W. Schommer danken wir für ihre Hilfe bei Fertigstellung dieser Arbeit.

---

[1]) Pratt u. Robinson, Journ. chem. Soc. **127**, 1136 (1925); Robinson u. Leon, Anales Soc. Espanola Fisica Quim. **1929**, 415 ff. (Chem. Zentralbl. **31**, II 2465).

Mitteilung aus dem 2. Chem. Institut der ehemaligen Technischen Hochschule in Moskau

Über negative Gruppen enthaltende Alkylarsonsäuren

I. Mitteilung:

Versuche zur Darstellung von Dichlornitro-methylarsonsäuren

Von **A. J. Jakubowitsch**

(Eingegangen am 4. Juli 1933)

Die Veränderungen der Eigenschaften, die Arsonsäuren der aliphatischen Reihe durch den Eintritt verschiedener Gruppen erleiden, sind bisher wenig untersucht worden. Innerhalb der verhältnismäßig geringen Zahl von bekannten Alkylarsonsäuren fallen durch ihr besonderes chemisches Verhalten die auf, die negative Gruppen enthalten. So sind die Säuren, die eine negative Gruppe enthalten, wie die Hydroxyl- oder die Carboxylgruppe oder ein Halogenatom, meistenteils unbeständige Substanzen und zersetzen sich schon unter dem Einfluß von Wasser oder wäßrigen Alkalilösungen. Beispielsweise zerfällt die β-Chlor-äthyl-arsonsäure anscheinend ebenso wie die β-Oxy-äthyl-arsonsäure vollständig schon in der Kälte in der Gegenwart von Lauge.[1]) Die γ-Derivate dagegen scheinen beständiger zu sein, denn an der γ-Chlor-propyl-arsonsäure ist ein derartiges Verhalten nicht beobachtet worden.[2]) Im Gegensatz dazu werden die Säuren, die einen negativen Substituenten in α-Stellung tragen, ziemlich leicht zersetzt, so die Arson-

[1]) G. Gough u. H. King, Journ. chem. Soc., London 1928, 2426; vgl. ebenso S. Scherlin u. G. Epstein, Ber. **61**, 1821 (1929).

[2]) G. Gough u. H. King, a. a. O.

essigsäure[1]) durch Erhitzen in wäßriger Lösung und die Dijod-methyl-arsonsäure[2]), die einzige bekannte Verbindung mit mehreren negativen Substituenten, durch Kochen in wäßrig-alkalischer Lösung. Die angeführten Befunde sprechen überzeugend dafür, daß durch das Einführen eines negativen Substituenten in die Alkyl-arsonsäure, besonders durch einen Eintritt in α-Stellung, diese Verbindung ihre Beständigkeit einbüßt und leicht zerfällt, wobei sich gewöhnlich Arsensäure bildet.

Um den Einfluß negativer Substituenten auf die Festigkeit des arsenhaltigen Moleküls näher kennenzulernen, wurde der Versuch unternommen, die Dichlor-nitro-methyl-arsonsäure herzustellen. Gewöhnlich setzt man zwecks Darstellung von Alkylarsonsäuren arsenigsaures Natrium mit Alkylhalogeniden um, im vorliegenden Falle müßte man also die Reaktion mit Trichlor-nitro-methan durchführen. Dabei wurde jedoch nicht das erwartete Ergebnis erhalten, denn nach dem Ablauf der energisch verlaufenden Reaktion ließ sich keine organische Arsenverbindung isolieren. Um die sich bei dieser Umsetzung abspielenden Prozesse näher kennenzulernen, wurde die Reaktion zwischen Chlorpikrin und Aryl- bzw. Alkyl-natriumarseniten studiert. Diese verläuft in wäßrig-alkoholischer Lösung zuerst ziemlich ruhig, es zeigt sich gleichmäßige Wärmeentwicklung und es kommt zur Abscheidung von Natriumchlorid; wenn aber ungefähr die Hälfte des Chlorpikrins zugesetzt ist, so tritt in der Mehrzahl der Fälle, ähnlich wie bei der Umsetzung mit Natriumarsenit, eine andere energisch verlaufende Reaktion ein, die von einer beträchtlichen Erhitzung begleitet ist. Dabei tritt eine intensiv rubinrote Färbung auf, die aber dann allmählich in eine orangegelbe übergeht. Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurden daraus Arsonsäuren in fast theoretischer Ausbeute gewonnen, die die Oxydationsprodukte der zur Umsetzung gebrachten Verbindungen mit dreiwertigem Arsen darstellen. So gehen die Salze folgender Arsinsäuren in die der Arsonsäuren über (wobei in der Klammer die erhaltenen Ausbeuten an-

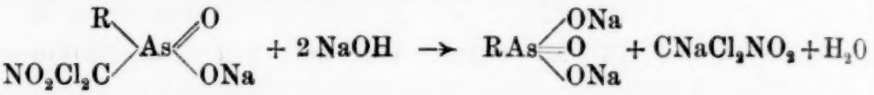
[1]) L. Ramberg u. V. Öhmann, Chem. Zentralbl. **1924**, II, 1077.
[2]) Auger, Compt. rend. **145**, 810 (1907).

gegeben sind): Phenyl-arsinsäure in Phenyl-arsonsäure (82%), Diphenyl-arsinsäure in Diphenyl-arsonsäure (80%), Äthyl-arsinsäure in Äthyl-arsonsäure (78%), Methyl-arsinsäure in Methyl-arsonsäure (36%). In einem von den mit dem Natriumsalz der Phenyl-arsinsäure durchgeführten Versuch, dessen Beschreibung im Versuchsteil gegeben wird, gelang es, die Reaktion so zu führen, daß keinerlei Färbung auftrat. Die erhaltene alkoholische Reaktionslösung wurde nun im Vakuum ohne Erwärmen eingeengt, wobei sich farblose Krystalle auszuscheiden begannen. Gleichzeitig trat jedoch an einzelnen Stellen der Lösung eine Rotfärbung auf, die sich rasch über die ganze Lösung verbreitete. An den Stellen, wo die Rotfärbung begann, war eine starke örtliche Erhitzung wahrzunehmen. Die vor der Verfärbung der gesamten Lösung rasch abfiltrierte krystallisierte Substanz erwies sich als Natriumsalz der Phenyl-arsonsäure. Wenn das Reaktionsgemisch zwecks Abscheidung der Arsensäuren angesäuert wird, so bemerkt man gewöhnlich eine geringe Stickoxyd-Entwicklung, die wahrscheinlich Nitriten ihren Ursprung verdankt, die sich in einer Nebenreaktion gebildet haben. Die bei diesen Reaktionen auftretende Bildung von Arsen (V)-Derivaten aus Arsen (III)-Derivaten ist wohl als Ergebnis des Zerfalles zu deuten, den das als Zwischenprodukt auftretende normale Produkt der Meyerschen Reaktion[1]) erleidet; dabei verläuft die Umsetzung zuerst unter Bildung einer sekundären Säure nach Schema A:

Als Stütze für diese Auffassung kann der anfängliche normale Ablauf der Reaktion dienen, der durch eine gleichmäßige Wärmeentwicklung und Abscheidung von Natriumchlorid charakterisiert ist, und ebenso der oben angeführte Versuch mit dem Natriumsalz der Phenyl-arsinsäure. Die als Zwischenprodukte auftretenden unbeständigen Säuren (I), die negative Substituenten tragen, zerfallen unter Bildung von Salzen der Arsonsäuren, die man beim Aufarbeiten des Reak-

[1]) G. Meyer, Ber. 16, 1440 (1883). Vgl. ebenfalls Bertheim, Ber. 48, 352 (1915).

tionsgemisches findet, und, wie man annehmen könnte, des Salzes des Dichlor-nitro-methans nach Schema B:

B) 

Diese letztere Verbindung ist zwar noch nicht beschrieben und auch von mir nicht isoliert worden, doch läßt sich ihre Bildung vermuten auf Grund der Eigenschaften des von R. Scholl[1]) und von Wieland und Jung[2]) beschriebenen Dibrom-nitro-methans und ebenso auf Grund der Eigenschaften von Chlor-nitro-methan.[3]) Diese Verbindungen bilden in alkalischer Lösung sich rasch zersetzende Salze; das Dibrom-nitro-methan löst sich in wäßriger und in alkoholischer Alkalilösung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Dunkelrotfärbung der Lösung, Erscheinungen, die im zweiten Stadium der in wäßrig-alkoholischer Lösung verlaufenden, von mir beschriebenen Reaktion ebenfalls zu beobachten sind. Diese Anschauungen über den Mechanismus der Umsetzung zwischen Chlorpikrin und Natriumarsenit werden noch wahrscheinlicher, wenn man die Eigenschaften der Dijod-methyl-arsonsäure und der Tetrajod-dimethyl-arsonsäure in Betracht zieht, die in alkalischer Lösung nach den Gleichungen C und D zerfallen.[4])

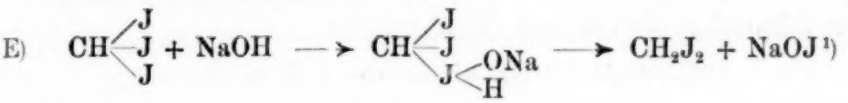
C) $CHJ_2AsO_3H_2 + 2\,NaOH \longrightarrow CH_2J_2 + Na_2HAsO_4 + H_2O$

D) $(CHJ_2)_2AsO_2H + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,CH_2J_2 + Na_2HAsO_4$

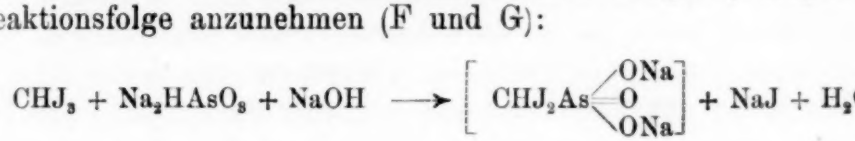
Um so wahrscheinlicher wird der Zerfall des Moleküls der sekundären Arsonsäure im von mir beschriebenen Falle, wo im Methylrest neben zwei Halogenatomen noch die Nitrogruppe vorhanden ist. Es verdient bemerkt zu werden, daß die erwähnten Jod-arsonsäuren auf besondere Art zugänglich sind, nämlich durch Einwirkung von amorphem Arsen auf Jodoform und darauffolgendes Oxydieren der gebildeten Jodarsine. Bei der Einwirkung von Natriumarsenit auf Jodoform bildet sich hingegen Methylenjodid und Arsensäure. Diese Reaktion wurde von Gutmann[5]) studiert, der die Bildung der Arsensäure mit

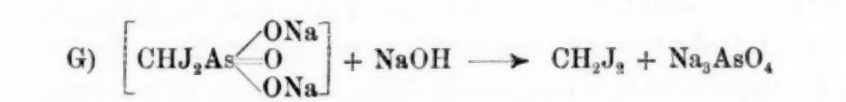
[1]) R. Scholl, Ber. **29**, 1824 (1896).
[2]) H. Wieland u. H. Jung, Ann. Chem. **445**, 82 (1925).
[3]) I. Tscherniak, Ber. **8**, 609 (1875).
[4]) Auger, a. a. O.
[5]) A. Gutmann, Ber. **52**, 212 (1919).

der oxydierenden Wirkung des Jodoforms erklärte, die ihre Ursache in der Bildung von Natriumhypojodid als Zwischenprodukt habe. Diese Reaktion würde also nach folgendem Schema verlaufen (E)



Die Ergebnisse der Reaktion zwischen Alkylhalogeniden und Alkaliarseniten, die gewöhnlich zur Bildung von Arsonsäuren führt, steht jedoch nicht in Einklang mit den Vorstellungen Gutmanns über den Mechanismus dieser Reaktion, dasselbe gilt vom Zerfall der Dijod-methyl-arsonsäure in alkalischer Lösung. Viel wahrscheinlicher erscheint es, für die Bildung von Methylenjodid und Arsensäure bei der Umsetzung des Jodoforms mit Natriumarsenit nach Auger[2]) folgende Reaktionsfolge anzunehmen (F und G):





Daß es sich bei diesen Reaktionen tatsächlich nicht um einen gewöhnlichen Oxydationsvorgang handelt, wird noch klarer aus dem von mir durchgeführten Versuch der Umsetzung von ω-Bromacetophenon mit Natriumphenylarsenit; als Reaktionsprodukt wurde dabei neben einer großen Menge von unverändertem Phenylarsinoxyd Phenylarsonsäure erhalten. Die Bildung von fünfwertigem Arsen läßt sich in diesem Falle nur durch den Zerfall des normalen Produktes der Meyerschen Reaktion deuten, das sich als Zwischenprodukt bildet.

Unter entsprechenden Bedingungen können anscheinend mit geringerer oder größerer Leichtigkeit alle Arsonsäuren einen derartigen Zerfall erleiden. Zugunsten dieser Auffassung sprechen die Untersuchungen von Auger[2]), der durch Ein-

[1]) Hier sei auf einen offenkundigen Druckfehler in der Guttmannschen Arbeit (a. a. O., S. 213) hingewiesen: Aus 20 g Jodoform werden 26 g Methylenjodid erhalten.

[2]) Auger, Compt. rend. **146**, 1146 (1908).

wirkung von Lauge bei 180° die Kakodylsäure nach folgendem Schema zersetzte,

$$(CH_3)_2AsO_2Na + NaOH \longrightarrow CH_4 + CH_3AsO_3Na_2$$

und die Zersetzung der Methyl-arsonsäure bei 250—280° nach der folgenden Gleichung durchführte.

$$CH_3AsO_3Na_2 + NaOH \longrightarrow CH_4 + Na_3AsO_4 .$$

Weiter wird diese Auffassung gestützt durch die Arbeiten von Rasuwaew und Koton[1]), bei denen unter der Einwirkung von Wasser bei 275° eine der stabilsten Arsonsäuren, die Diphenyl-arsonsäure, in Benzol und Arsensäure aufgespalten wird (H):

$$\text{H)} \quad (C_6H_5)_2As\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + 2H_2O \longrightarrow 2C_6H_6 + H_3AsO_4$$

Sind aliphatische Radikale vorhanden, die negative Substituenten tragen, so verläuft dieser Prozeß leichter, ein Verhalten, daß auch im Falle der Umsetzung von Jodoform und Chlorpikrin mit Natriumarsenit zu beobachten ist. Diese Reaktion verdient Interesse für den Fall, daß es nötig ist, ein Arsen-(III)-derivat zu oxydieren, das außer dem Arsen noch leicht oxydierbare Gruppen enthält, die man aber unverändert zu erhalten wünscht. Über Fälle einer solchen auswählenden Oxydation soll nächstens berichtet werden. Ich halte es für notwendig, Herrn Dr. S. M. Scherlin für seine wertvollen Ratschläge auch an dieser Stelle bestens zu danken.

Versuchsteil

1. Die Einwirkung von Chlorpikrin auf das Natriumsalz der Phenylarsinsäure

In einem Gemisch von 450 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser werden 50 g Ätznatron aufgelöst und dann 45 g Phenyl-dichlor-arsin zugesetzt; zu dieser Lösung setzt man unter Kühlung mit Wasser tropfenweise 32 g Chlorpikrin in 50 ccm Alkohol hinzu. Darauf rührt man das Gemisch noch eine Stunde lang und läßt dann über Nacht stehen. Das

---

[1]) Rasuwaew u. Koton, Journ. allgem. Chem. 2, 529 (1932) (russisch).

abgeschiedene Kochsalz wird abgesaugt und die Lösung im Vakuum ohne Erwärmen eingeengt. Dabei beginnen sich farblose glänzende Krystalle abzuscheiden, während die gelb gefärbte Lösung stellenweise sich intensiv rot färbt; diese Rotfärbung verbreitet sich dann über die gesamte Lösung. An den rot gefärbten Stellen wird eine beträchtliche örtliche Erwärmung beobachtet.

Die im ersten Augenblick zur Abscheidung gelangte geringe Krystallmenge wird rasch abgesaugt, die Lösung erhitzt sich inzwischen in ihrer Gesamtheit und nimmt eine rubinrote Färbung an, die allmählich in eine orangegelbe übergeht. Die ausgeschiedene krystallisierte Substanz erwies sich als das Natriumsalz der Phenylarsonsäure; wird dessen wäßrige Lösung angesäuert, so erhält man die krystallisierte Phenyl-arsonsäure (Schmp. 158—159°).

Nachdem man aus dem Filtrat den Alkohol abgedunstet hat, versetzt man den Rückstand mit Wasser und macht salzsauer. Dabei tritt eine Entwicklung von Stickoxyden auf und aus der Lösung fällt eine krystallisierte Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser sich als Phenyl-arsonsäure identifizieren ließ. Zu diesem Zweck wurde sie in das Chlorid übergeführt, das im Vakuum destilliert wird; $Sdp._{14}$: 131°. Ausbeute an Säure 82% d. Th.

Führt man die Reaktion ohne Kühlung durch, so tritt die rubinrote Färbung schon während der Umsetzung auf.

2. Die Einwirkung von Chlorpikrin auf das Natriumsalz der Diphenyl-arsinsäure

Aus 5 g Phenyl-dichlor-arsin, 2,5 g Ätznatron, 15 ccm Alkohol und 40 ccm Wasser wird wie oben eine Lösung des Natriumsalzes der Diphenylarsinsäure erhalten, die hierauf mit 5 g Chlorpikrin versetzt wird. Die leicht erwärmte Lösung nimmt eine intensive Rotfärbung an. Nach dem Abdestillieren des Alkohols und dem Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt Diphenyl-arsonsäure aus, die aus Wasser umkrystallisiert wird, Schmp. 173—174°.

Eine Mischung mit auf gewöhnliche Art gewonnener Diphenyl-arsonsäure zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute ungefähr 80% d. Th.

3. Chlorpikrin und das Natriumsalz der Äthyl-arsinsäure

(Experimentell bearbeitet von stud. Mulljar)

Aus 16 g Äthyl-dichlor-arsin, 22 g Ätznatron, 180 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser wird eine Lösung des Natriumsalzes der Äthyl-arsinsäure hergestellt, die dann mit 18 g Chlorpikrin versetzt wird. Das Reaktionsgemisch nimmt die gewöhnliche Färbung an; nach dem Abdestillieren des Alkohols, Auflösen und Ansäuern wird zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit heißem Aceton ausgezogen, aus dem beim Abkühlen farblose, nadelförmige Krystalle der Äthylarsonsäure ausfallen, Schmp. 98—99°. Die Mischprobe mit auf übliche Art gewonnener Äthyl-arsonsäure zeigt keine Schmelzpunktsdepression. Ausbeute 11 g (78% d. Th.).

4. Chlorpikrin und das Natriumsalz der Methyl-arsinsäure

Zur Lösung dieses Salzes, erhalten aus 19 g Methyl-dichlor-arsin, 28 g Ätznatron, 160 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser, werden 20 g Chlorpikrin zugesetzt, wobei die gewöhnliche Verfärbung auftritt. Die weitere Aufarbeitung gleicht der in Versuch 3 geschilderten. Der trockne Rückstand wird mit Alkohol ausgezogen; nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand auf einem Tonteller abgepreßt. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Methyl-arsonsäure in Form von farblosen Plättchen.

Ausbeute 6 g (36% d. Th.). Zur Identifizierung wird die Säure in das Chlorid übergeführt; Sdp. 132—133°.

5. ω-Brom-aceto-phenon und das Natriumsalz der Phenylarsinsäure

10 g ω-Brom-aceto-phenon werden in der alkoholisch-wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Phenyl-arsinsäure aufgelöst, die aus 11 g Phenyl-dichlor-arsin hergestellt ist. Nach dem Stehen über Nacht wird der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Salzsäure kongosauer gemacht. Aus dem abgeschiedenen Öl wird neben Phenyl-arsin-oxyd Phenyl-arsonsäure gewonnen, die aus wäßrigen Aceton in Form farbloser Nadeln krystallisiert Schmp. 159°.

Moskau, im Juli 1933.

Mitteilung aus dem Indian Institute of Science, Chemische Abteilung Bangalore.

Studien über die Waldensche Umkehrung

I. Teil:

Abhängigkeit der Reaktionsrichtung von der Anzahl freier Carboxylgruppen bei Waldenschen Umkehrungen

Von **V. Anna Rao** und **P. C. Guha**

(Eingegangen am 21. April 1933)

Bei Versuchen, den Chemismus der Waldenschen Umkehrung zu erklären, sind von Zeit zu Zeit verschiedene allgemeine Regeln auf Grundlage der damals bekannten Versuchsbefunde aufgestellt worden. Die meisten sind in ihrer Anwendbarkeit begrenzt und erscheinen ungeeignet, irgendwelche weiteren Fälle und Typen der Waldenschen Umkehrung zu erklären, die in der Folgezeit untersucht wurden. Eine von ihnen ist die von Cecil L. Horton[1]), in welcher der Autor auf Grund der Ergebnisse von 26 Reaktionen wie folgt verallgemeinert: „Die Richtung der Reaktion hängt ab von der Anzahl der freien Carboxyle. Bei einer geraden Zahl von freien Carboxylen ist der Einfluß auf den Drehungssinn des aktiven Stoffes entgegengesetzt wie bei einer ungeraden Anzahl von freien Carboxylen.“ Auf Grund dieser Regel gibt er weiterhin[2]) eine Erklärung für den Chemismus der Waldenschen Umkehrung: „Nach Cec. L. Horton[3]) beruht die Waldensche Umkehrung auf der anziehenden oder abstoßenden Wirkung zwischen den im optisch-aktiven Körper vorhandenen Substituenten und dem die Umkehrung bewirkenden Reagens.“ Eine sorgfältige Prüfung der Anwendbarkeit der Hortonschen Regel

[1]) Chem. News **108**, 37 (1913).
[2]) Walden, Optische Umkehrungserscheinungen, S. 209.
[3]) Chem. News **111**, 29 (1915).

im Lichte aller heute bekannten Tatsachen erscheint geboten, da die Regel den Anspruch erhebt, uns ein Mittel zur Voraussage des Drehungssinnes von Produkten Waldenscher Umkehrungsprozesse an die Hand zu geben.

Die Regel ist im Einklang mit verschiedenen interessanten gelegentlichen Beobachtungen früherer Forscher, die Horton in seiner Arbeit nicht erwähnte. So stimmt sie für das Verhalten von l-Chlor-propionsäure gegen Natriumhydroxyd und Silbercarbonat im Vergleich zu dem Verhalten von l-Chlorbernsteinsäure gegen die gleichen Reagenzien. Mc Kenzie und Clough beobachteten diesen Unterschied und erklärten: „Wenn wir der Ansicht beitreten, daß bei den Versuchen von Walden über die wechselseitige Umwandlung in der Apfelsäurereihe die Wirkung von Kaliumhydroxyd normal ist und die von Silberoxyd anomal, dann verhält sich bei den Umwandlungen in der Mandelsäurereihe Natriumhydroxyd anomal und Silberoxyd normal.“ [1]) Indessen haben die genannten Autoren keine Erklärung für diesen Unterschied gegeben.

Frankland und Garner[2]) nehmen Bezug auf die interessante Tatsache, daß eine optisch-aktive Hydroxylverbindung ausnahmslos in ihr Antipodes verwandelt wird, wenn Thionylchlorid und Silberoxyd nacheinander darauf einwirken. Diese Beobachtung steht in völliger Übereinstimmung mit der Hortonschen Regel; denn nach dieser sind Thionylchlorid und Silberoxyd in ihrem Verhalten stets verschieden: wenn Thionylchlorid eine Änderung des Drehungssinnes hervorruft, ist dies nicht der Fall bei der Einwirkung von Silberoxyd auf die entsprechende Chlorverbindung, und umgekehrt.

Der Unterschied zwischen einer aktiven Mono-carbonsäure und ihrem Ester im optischen Verhalten gegen ein bestimmtes Reagens ist im Einklang mit der Hortonschen Regel, da die Zahl der freien Carboxylgruppen in einem Falle ungerade und im anderen gerade ist.[3])

Obschon die Hortonsche Regel mit verschiedenen interessanten Beobachtungen der damaligen Zeit in Übereinstimmung scheint, so zeigt sich doch bei Gegenüberstellung mit dem ge-

[1]) Trans. Soc. **93**, 811 (1908).
[2]) Trans. Soc. **105**, 1101 (1914).
[3]) Horton zählt die Null als gerade Zahl.

waltigen heute verfügbaren Tatsachenmaterial, daß sie unzureichend und unbefriedigend ist, und manchmal mit verschiedenen der Regeln, die in der Folgezeit aufgestellt wurden, in Widerspruch steht. Als Beispiel sei verwiesen auf Franklands Einteilung der optisch-aktiven Oxycarbonsäuren in zwei Klassen, je nachdem sie durch die Einwirkung von Thionylchlorid eine Änderung ihres Drehungssinnes erfahren oder nicht.[1]) Frankland zeigte, daß die Verbindungen der ersten Klasse kein Phenyl in direkter Bindung am asymmetrischen Kohlenstoffatom tragen, während dies bei der zweiten Klasse der Fall ist. Apfelsäure usw., die zur ersten Klasse gehört, und Mandelsäure, Phenyl-methyl-glykokoll usw., die zur zweiten Klasse gehören, bieten keine Schwierigkeit, da sie sowohl der Franklandschen Einteilung als auch der Hortonschen Regel genügen. Aber solche Einteilung wird unhaltbar gegenüber der Tatsache, daß nach der Hortonschen Regel a) eine Verbindung mit Phenyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom in die erste Klasse fällt (Änderung des Drehungssinnes durch Thionylchlorid), wenn sie eine gerade Anzahl von Carboxylen hat, und b) eine Verbindung mit keinem Phenyl am asymmetrischen Kohlenstoffatom in die zweite Klasse fällt (keine Änderung des Drehungssinnes), falls sie eine ungerade Zahl von freien Carboxylgruppen besitzt. Diese beiden Typen von Verbindungen geben uns daher ein Mittel, festzustellen, ob die Reaktion nach der Franklandschen Einteilung oder nach der Hortonschen Regel verläuft; und das verfügbare Versuchsmaterial ist mit keiner von beiden in voller Übereinstimmung. Nur 3 Fälle sind für das Verhalten von Thionylchlorid gegen Verbindungen vom Typus a) bekannt, nämlich die Beispiele 8, 9 und 11 der Reihe B; von diesen sind die beiden ersten im Einklang mit der Franklandschen Einteilung, das dritte nicht. Die einzige Verbindung vom Typus b), deren Reaktion mit Thionylchlorid untersucht wurde, ist d-Milchsäure[2]); hier stimmt der experimentelle Befund mit der Franklandschen Einteilung überein.[3])

[1]) Trans. Soc. **103**, 713 (1913); **105**, 1101 (1914).

[2]) Frankland u. Garner, a. a. O.

[3]) Das Verhalten α-Oxy-β-phenyl-propionsäure (die auch zu Typ a) gehört) gegen Thionylchlorid ist nicht sicher bekannt. [Mc Kenzie u. Barrow, Trans. Soc. **99**, 1914 (1911).]

Man sieht also, daß von diesen 4 Fällen drei mit der Franklandschen Einteilung übereinstimmen, und nur einer mit der Hortonschen Regel.

Die Hortonsche Regel gerät in Widerspruch mit der Hypothese von Biilmann, welche u. a. postuliert, daß salpetrige Säure, Nitrosylchlorid und Nitrosylbromid auf freie Aminosäuren normal wirken und auf deren Ester anomal; nach dieser Hypothese sollten l-Asparaginsäure und l-Serin sich gegen salpetrige Säure gleich verhalten, während nach Horton sie sich verschieden verhalten müßten. In diesem Falle stimmt jedoch der Versuchsbefund mit der Hortonschen Hypothese überein und nicht mit der von Biilmann. Andererseits sind aber alle untersuchten Fälle über die Einwirkung von Nitrosylbromid auf Aminosäuren und deren Ester in genauer Übereinstimmung mit der Biilmannschen Hypothese.

Die Untersuchungen von Senter[1]) über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Änderung des Drehungssinnes bei Waldenschen Umkehrungen bringen eine neue Schwierigkeit; denn die Hortonsche Regel zieht keinen derartigen Einfluß in Betracht. Interessante Ergebnisse erzielten Bancroft und Davis[2]) über den Einfluß der Konzentration des Reagens auf den Drehungssinn des aktiven Produktes Waldenscher Umkehrung. Bei der Untersuchung der Hydrolyse von l-Brombernsteinsäure zu aktiver Apfelsäure erhielten sie l-Apfelsäure bei Anwendung von weniger als 2,7 Mol. Silberoxyd für 1 Mol. Brombernsteinsäure, während bei Anwendung von mehr Silberoxyd die d-Apfelsäure entstand. Es scheinen aber keine Arbeiten über Mono- und Di-carbonsäuren vorzuliegen, die sich die Prüfung der Hortonschen Regel unter dem Gesichtspunkte des Einflusses des Lösungsmittels oder der Konzentration des Reagenzes bei Waldenschen Umkehrungen zum Ziele gesetzt hätten.

Zu einer rohen Schätzung der Anwendbarkeit der Hortonschen Regel können die folgenden Tabellen dienen, in denen alle bisher untersuchten Reaktionen zusammengestellt sind. Es sind nur solche Substanzen erwähnt, welche Carboxylgruppen,

---

[1]) Trans. Soc. **107**, 638 (1915); **109**, 1091 (1916); **125**, 2137 (1924).
[2]) Journ. Phys. Chem. **35**, 1253—69 (1931).

frei oder als Derivate, enthalten. Die Abweichungen von der Hortonschen Regel sind mit den Zeichen "—" versehen, die Übereinstimmungen mit "+". Fälle, bei denen die verfügbaren Daten zur Prüfung der Regel nicht ausreichen, sind in der Rubrik ausgelassen.

Tabelle 1

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
	Serie A.[1]) Halogenierendes Reagens PCl_5				
1	Apfelsäure	2	l nach d		2
2	Milchsäure	1	l „ d		3 u. 6
3	Mandelsäure	1	l „ d		3
4	α-Oxy-α-phenyl-propionsäure .	1	l „ d		31
5[2])	α-Oxy-β-phenyl-propionsäure .	1	l „ l		34
6	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ l		34
7	β-Oxy-buttersäure	1	l „ d		25
8	iso-Propyl-phenyl-glykokoll .	1	l „ d		4
9	Apfelsäure-methylester . . .	0	l „ d		3
10	Milchsäure-äthylester	0	l „ d		8
11	Mandelsäure-äthylester . . .	0	d „ l		3
12	Mandelsäure-isobutylester . .	0	d „ l		3
13[3])	α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester	0	l „ l		34
14	β-Oxy-buttersäure-methylester .	0	l „ d		25
15[4])	α-Oxy-buttersäure-isobutylester	0	l „ l		42
16[5])	Serin-methylester	0	l „ l		19
17	Weinsäure-äthylester	0	d „ l		3
18	Glycerinsäure-methylester . .	0	l „ d		37
19	Glycerinsäure-äthylester . . .	0	l „ l		37
20	Glycerinsäure-isobutylester . .	0	l „ l		37
21	Glycerinsäure-heptylester . .	0	l „ l		37

[1]) „Nur ein Reagens zeigt ein konstantes Verhalten, nämlich PCl_5", sagt Horton.

[2]) Demgegenüber liefert nach Mc Kenzie u. Wren [Trans. Soc. 97, 1359 (1910)] d-α-Oxy-β-phenyl-propionsäure mit Phosphorpentachlorid l-α-Chlor-β-phenyl-propionsäure. Es ist sehr merkwürdig, daß hier das = l-Isomere der Oxysäure sich so ausgesprochen von dem d-Isomeren unterscheidet, da kein anderer derartiger Fall bekannt ist.

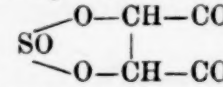
[3]) Dieser Ester liefert bei Hydrolyse die d-Oxysäure.

[4]) Dieselbe Verbindung gibt bei Einwirkung von Phosphor-pentabromid d-α-Brombuttersäure-isobutylester (a. a. O.). Solch grundlegender Unterschied zwischen PCl_5 und PBr_5 ist sehr merkwürdig.

[5]) Dieses l-Serin gibt mit HCl ein d-Salz.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
	Serie B. Halogenierendes Reagens $SOCl_2$				
1	Apfelsäure	2	l nach d	+	34
2	Milchsäure	1	d „ l	−	38
3	Mandelsäure	1	l „ l	+	34
4	Phenyl-methyl-glykokoll . . .	1	l „ l	+	29
5	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ d	+	34
6	Apfelsäure-äthylester	0	l „ d	+	34
7	Milchsäure-äthylester	0	d „ l	+	38
8	Mandelsäure-methylester . .	0	l „ l	−	34
9	α-Phenyl-α-methyl-glykokoll-äthylester	0	d „ d	−	34
10	α-Oxy-β-phenyl-propionsäure-äthylester	0	l „ d	+	29
11	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-ester	0	l „ d	+	34
12[1]	Äthyl-tartrat	0	d „ l	+	37
	Serie C. Halogenierendes Reagens NOBr				
1	Asparaginsäure	2	l nach l	+	7
2	Alanin	1	d „ l	+	12
3	Valin	1	l „ d	+	21
4	Leucin	1	l „ l	−	32
5	Phenyl-alanin	1	d „ d	−	20
6	α-Aminophenyl-essigsäure . .	1	l „ d	+	26
7	Asparaginsäure-äthylester[2] .	0	l „ d	−	17
8	Alanin-äthylester	0	d „ d	+	16
9	Valinester	0	l „ d	−	21
10	Leucinester[3]	0	l „ d	−	16 u. 32
11	Phenyl-alanin-äthylester . . .	0	l „ d	−	20

[1]) Wenn d-Weinsäure-äthylester mit $SOCl_2$ reagiert, entsteht der entsprechende l-Sulfitester  [Mc Kenzie und Barrow, Trans. Soc. **99**, 1910 (1911)].

[2]) Nach Horton handelt es sich um den Mono-ester, nach Fischer u. Raske dagegen um den Di-ester. Es scheint, daß der Mono-ester noch nicht hinsichtlich Waldenscher Umkehrung untersucht ist.

[3]) l-Leucin-ester ist rechtsdrehend und bildet daher bei wörtlicher Anwendung der Hortonschen Regel keine Ausnahme. Es sind noch mehr solche Fälle bekannt. Jedoch wurde oben die gebräuchlichere Art der Zuordnung angewandt und die Hortonsche Regel nur von diesem Standpunkt aus geprüft.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
	Serie D. Halogenierungen mit anderen Reagenzien (1—4 NOCl; 5—6 HBr; 7—8 $POCl_3$ und Pyridin)				
1	Asparaginsäure	2	l nach l	+	5
2	Glutaminsäure	2	d „ l	−	35
3	β-Amino-buttersäure	1	d „ l	+	33
4	β-Amino-β-phenyl-propionsäure	1	d „ l	+	33
5	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure .	1	l „ d	+	28
6	β-Oxy-β-phenyl-propionsäure-methylester.	0	d „ l	−	28
7	Apfelsäure-methylester . . .	0	l „ d	+	46
8	Mandelsäure-methylester. . .	0	d „ l	+	46
	Serie E. Aminierendes Reagens NH_3				
1	α-Brombernsteinsäure	2	l nach d	+	17
2	α-Brompropionsäure	1	l „ l	+	12
3	α-Brom-iso-valeriansäure . .	1	d „ l	−	21
4	α-Brom-iso-capronsäure . . .	1	l „ d	−	14
5	α-Brom-hydrozimtsäure . . .	1	l „ d	−	14
6	Phenyl-bromessigsäure . . .	1	l „ d	−	39
7	Phenyl-chloressigsäure . . .	1	d „ l	−	26
8	α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionsäure	1	d „ l	−	43
9	α-Brom-iso-valeryl-glycin . .	1	d „ d	+	23
10	α-Brom-β-methyl-β-äthyl-propionyl-glycin	1	d „ d	+	43
11	α-Brom-propionsäureester . .	0	l „ l	−	16
12	α-Brom-iso-valeriansäureester .	0	d „ d	−	23
13	α-Brom-iso-capronsäureester .	0	d „ l	+	16
	Serie F. Hydroxylierendes Reagens HNO_2				
1	Asparaginsäure	2	l nach l	+	4
2	Glutaminsäure	2	d „ l	−	35
3	Alanin	1	d „ l	+	11
4	Diamino-propionsäure . . .	1	d „ l	+	15
5	Phenyl-methyl-amino-glykokoll	1	d „ l	+	36
6	β-Amino-buttersäure	1	d „ l	+	33
7	Valin	1	l „ d	+	23
8	Leucin	1	l „ l	−	32
9	Serin	1	d „ l	+	18
10	iso-Serin	1	l „ d	+	13 u. 18
11	α-Amino-phenyl-essigsäure . .	1	d „ l	+	22 u. 26
12	β-Amino-β-phenyl-propionsäure	1	l „ d	+	27
13	β-Amino-buttersäure-methylester	0	d „ l	−	33
14	α-Amino-phenyl-essigsäure-äthylester	0	d „ l	−	22

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Ausgangsstoff	Zahl d. freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
15	α-Amino-phenyl-essigsäure-amylester	0	d nach l	–	22
16	β-Amino-β-phenyl-propionsäure-äthylester	0	d „ l	–	27
	Serie G. Hydroxylierendes Reagens (Ag_2O oder Ag_2CO_3) + H_2O				
1	Chlorbernsteinsäure	2	d nach d	+	7
2	α-Chlor-glutarsäure	2	l „ d	–	35
3	α-Chlor-propionsäure	1	d „ d	–	8
4	Brompropionsäure	1	l „ l	–	16
5	β-Chlor-buttersäure	1	d „ l	+	25
6	α-Chlor-α-phenyl-propionsäure .	1	l „ d	+	29
7	α-Chlor-β-phenyl-propionsäure .	1	l „ l	–	30
8	α-Brom-iso-valeriansäure . . .	1	d „ d	–	23
9	β-Brom-β-phenylpropionsäure .	1	d „ l	+	28
10	Phenyl-chloressigsäure . . .	1	l „ d	+	24
11	Phenyl-bromessigsäure . . .	1	l „ d	+	39
12	α-Brom-propionyl-glycin . . .	1	l „ d	+	16
13	α-Brom-iso-valeryl-glycin . .	1	d „ d	–	23
14	β-Chlor-buttersäureester . . .	0	d „ l	–	25
15	α-Chlor-α-phenyl-propionsäure-äthylester	0	d „ l	–	44
	Serie H. Hydroxylierendes Reagens KOH (1—4), NaOH (5–9) und H_2O (10—17)				
1	Chlorbernsteinsäure	2	l nach d	+	9 u. 10
2	Brompropionsäure	1	l „ l	+	16
3	α-Brom-iso-valeriansäure . . .	1	d „ d	+	23
4	Phenyl-chloressigsäure . . .	1	l „ l	+	26
5	Chlor-bernsteinsäure	2	l „ d	+	10
6	α-Chlor-glutarsäure	2	l „ d	+	35
7	Phenyl-chloressigsäure . . .	1	l „ l	+	24
8	α-Chlor-β-phenyl-propionsäure .	1	l „ l	+	30
9	α-Brom-β-oxy-phenyl-propionsäure	1	d „ l	–	1
10	α-Chlor-glutarsäure	2	l „ d	–	35
11	β-Chlor-buttersäure	1	l „ d	+	25
12	Phenyl-chloressigsäure . . .	1	l „ l	–	26
13	Phenyl-bromessigsäure . . .	1	l „ d	+	39
14	α-Brom-β-phenyl-propionsäure .	1	l „ l	–	30
15	β-Brom-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ l	+	28
16	α, β-Dibrom-oxy-zimtsäure . .	1	l „ d	+	45
17	β-Chlorbuttersäure-methylester	0	d „ l	–	25

Tabelle 2

Serie I. Andere Reagenzien

Nr.	Reagens	Ausgangsstoff	Zahl der freien Carboxyle im Ausgangsstoff	Änderung d. Drehungssinnes	Vergleich mit Hortons Regel	Nr. im Schrifttumsverzeichnis
1	$NaOH + H_2O$	Chlorbernsteinsäure	2	l nach l	+	41
2	$Na_2CO_3 + H_2O$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	−	24
3	$Na_2CO_3 + H_2O$	β-Brom-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ l	+	28
4	$CaCO_3 + H_2O$	α-Chlor-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ l	+	30
5	$CaCO_3 + H_2O$	α-Brom-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ d	−	30
6	LiOH	Chlorbernsteinsäure	2	l „ d	+	10
7	LiOH	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	26
8	$Pb(OH)_2$	Chlorbernsteinsäure	2	l „ d	+	10
9	$Pb(OH)_2$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	26
10	$Pb(OH)_2$	Phenyl-bromessigsäure	1	l „ d	−	39
11	$Ba(OH)_2$	Chlorbernsteinsäure	2	l „ d	+	10
12	$Ba(OH)_2$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	26
13	$CuO + H_2O$	Chlorbernsteinsäure	2	l „ d	+	10
14	$CuO + H_2O$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	26
15	RbOH	Chlorbernsteinsäure	2	l „ d	+	10
16	RbOH	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	26
17	TlOH	Chlorbernsteinsäure	2	l „ l	+	10
18	TlOH	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	−	26
19	$PbO + H_2O$	Chlorbernsteinsäure	2	l „ l	+	10
20	$PbO + H_2O$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ d	+	26
21	$HgO + H_2O$	Chlorbernsteinsäure	2	l „ l	+	10
22	$HgO + H_2O$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ d	+	26
23	$HgO + H_2O$	Chlorbernsteinsäure	2	l „ l	+	10
24	$HgO + H_2O$	Phenyl-bromessigsäure	1	l „ d	+	39
25	$HgO + H_2O$	α-Brom-β-phenyl-propionsäure .	1	d „ d	−	30
26	Anilin	α-Brombernsteinsäure	2	l „ l	+	40
27	Anilin	Oxy-phenyl-acrylsäure	1	d „ l	+	1
28	$NaOCH_3$	Phenyl-chloressigsäure	1	l „ l	+	24
29	$NaOCH_3$	Phenyl-bromessigsäure	1	l „ l	+	39

Von den hier zusammengestellten 142 Beispielen (Tab. 1 u. 2) waren, wie ersichtlich, alle mit Ausnahme von etwa 10 schon damals, als Horton seine Regel aufstellte, bekannt. Wenn er also nur 26 Beispiele seiner Regel zugrunde legt, so scheint er etwa 100 Fälle übersehen zu haben, von denen die Mehrzahl zugunsten seiner Regel spricht. Die auffällige Ähnlichkeit im Verhalten von Substanzen, die dieselbe Zahl von Carboxylgruppen enthalten, steht mit der Regel im Einklang. Immerhin ist die Feststellung: „es scheint nur eine Ausnahme vorzuliegen, nämlich d-α-Brom-iso-valeriansäure, welche unter dem Einfluß von Ammoniak l-Valin liefert, wo das d-Isomere zu erwarten wäre" nicht zutreffend, da die Zahl von solchen Ausnahmen unter den oben zusammengestellten Beispielen sich auf etwa 40 beläuft.

Was ferner schon beim ersten Blick in die Augen fällt, ist der Umstand, daß die Hortonsche Regel nur die Änderung des Drehungssinnes als von der Zahl der freien Carboxyle abhängig behandelt. Z. B. weichen Asparaginsäure und Glutaminsäure in ihrem Verhalten gegen HNO_2 und NOCl voneinander ab, sofern nur die Änderung des Drehungssinnes in Betracht gezogen wird; handelt es sich dagegen um ihre Konfiguration, so kann man ihr Verhalten als übereinstimmend betrachten. Diese Verwirrung liegt daran, daß zwar l-Asparaginsäure und l-Chlor-bernsteinsäure gleiche Konfiguration haben, nicht dagegen l-Glutaminsäure und l-α-Chlorglutarsäure.[1]) Wenn demnach die α-Amino-glutarsäure von der entsprechenden Bernsteinsäure im Verhalten gegen bestimmte Reagenzien abzuweichen scheint, sofern Hortons Regel wörtlich genommen wird, so erscheinen sie im Gegenteil als übereinstimmend, wenn man unsere heutigen Kenntnisse über ihre Konfiguration als Maßstab zur Beurteilung ihres Verhaltens wählt. Derartige Fälle sind auch sonst bekannt. Angesichts der Tatsache, daß unsere Kenntnisse über die genauen Beziehungen zwischen Drehungssinn und Konfiguration auch heute noch dürftig sind, muß man sagen, daß der Autor bei der Ermittlung des richtunggebenden Einflusses der Carboxylgruppen dem Drehungssinn zu viel Bedeutung beigemessen hat. Die Er-

[1]) Trans. Soc. 103, 713 (1913).

mittlung der Reaktionsrichtung mit Hilfe des Drehungssinnes der aktiven Produkte ist noch mit einer anderen Schwierigkeit behaftet: Der Drehungssinn einer freien Säure ist nämlich manchmal verschieden von dem ihres Salzes, welch letzterer in verdünnter Lösung stets für den tatsächlichen Drehungssinn maßgebend ist.[1]) Betrachtet man die von Horton beobachteten Tatsachen über die Umwandlung von α-Brom-propionsäure in Milchsäure mittels Ag_2O und KOH, so scheint es, daß er obigen Gesichtspunkt nicht in Betracht gezogen hat. Nach ihm soll mit Ag_2O Änderung des Drehungssinnes erfolgen, mit KOH nicht, während auf Grund des Drehungssinnes der Salze die Schlußfolgerung eine andere wäre. In diesem Zusammenhang ist auch zu beachten, daß Stoffe bekannt sind, die bei einer Konzentration Linksdrehung zeigen und bei einer anderen Rechtsdrehung, und die ähnliche Unterschiede in verschiedenen Lösungsmitteln aufweisen, so daß manchmal die Zuordnung einer Säure nicht auf Grund ihrer Drehung in einem bestimmten Lösungsmittel und bei bestimmter Konzentration erfolgen kann.

Es sei nunmehr der Gültigkeitsbereich der Hortonschen Regel erörtert. Der Unterschied im Verhalten einer freien Säure und ihres Esters gegen ein bestimmtes Reagens ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden, und die Hortonsche Regel wird diesem eigenartigen Verhalten gerecht. Obschon aber von Fischer[2]) festgestellt wurde, daß dieser Unterschied nicht immer hervortritt und obgleich in der Folgezeit noch andere solche Fälle entdeckt wurden, erwähnt Horton keine von ihnen. Er erwähnt nur 2 Fälle, d-Alanin-äthylester und l-Asparaginsäure-äthylester (vgl. Serie C); und daß letzterer nicht zu seiner Regel stimmt, wird ihm nicht bewußt, weil er ihn für einen Monoester hält. Tatsächlich stimmen von den 25 untersuchten Estern 16 nicht zu der Regel. Besonders interessant sind die Fälle, in denen HNO_2 oder Ag_2O und H_2O, als hydroxylierende Mittel verwendet wurden, da hier kein einziger Fall bekannt ist, der mit der Regel übereinstimmt. Für NOBr sind 4 von 5 Fällen und für NH_3 2 von

[1]) Frankland u. Garner, Trans. Soc. **105**, 1102 (1914).
[2]) Ber. **41**, 889 (1908).

3 Fällen als Ausnahmen bekannt. Bei der Anwendung der Hortonschen Regel auf Ester muß man immer im Auge behalten, daß hier das Problem gewöhnlich durch Hydrolyse der Estergruppe verwickelter wird, und daß die Untersuchung des Verhaltens von KOH und NaOH gegen die Ester von optisch-aktiven gechlorten Säuren aus diesem Grunde unmöglich wird.

Da d,α-Brom-iso-valeriansäure und d,α-Brom-iso-valeryl-glycin sich gegen Ammoniak nicht gleich verhalten, obschon sie die gleiche Zahl von freien Carboxylen enthalten, so ist klar, daß hier eine Ausnahme von der Hortonschen Regel vorliegt. Von den 4 derartigen Fällen, die bekannt sind (3 und 9, 8 und 10 in Serie E; 8 und 13, 4 und 12 in Serie G) stimmen die beiden letzten mit der Regel überein.

Von PCl_5 sagt Horton, daß es ein konstantes Verhalten zeigt. In Anbetracht der Tatsache jedoch, daß er nur von Änderungen des Drehungssinnes spricht, zeigen die Beispiele 5, 13, 15, 16, 19, 20 und 21 in Serie A abweichendes Verhalten. Was 19, 20 und 21 angeht, so hat Frankland a. a. O. gezeigt, daß die Linksdrehung der Chlorverbindungen mit steigender Temperatur abnimmt; demnach sind sie konfigurationsgleich mit d,α,β-Dichlorpropionsäure-methylester. So liegt nach seiner Ansicht tatsächlich Änderung der Konfiguration vor. Die übrigen vier (5, 13, 15 und 16) können Ausnahmen sein.[1])

Horton betrachtet dieses gleichbleibende Verhalten von PCl_5 als eine allgemeine Ausnahme von seiner Regel, aber er zieht den Umstand nicht in Betracht, daß in allen Fällen die COOH-Gruppen in COCl-Gruppen verwandelt werden, so daß keine freien Carboxyle mehr vorhanden sind.

In seiner Regel sagt er ferner, daß KOH (oder NaOH) und Ag_2O in ihrem Verhalten gegen eine bestimmte Substanz stets entgegengesetzt sind. Die Tab. 3, in der die Änderungen des Drehungssinnes bei der Hydroxylierung von Halogenverbindungen nach den Befunden von Frankland[2]) zusammengestellt sind, zeigt dagegen, daß in drei von den dortigen sechs Beispielen KOH und Ag_2O sich gleich verhalten.

---

[1]) Die in den Fußnoten zu Serie A angegebenen Tatsachen scheinen darauf hinzuweisen, daß auch in diesen Fällen Konfigurationsänderung eingetreten sein könnte.

[2]) Trans. Soc. **103**, 713 (1913).

Tabelle 3

Änderung des Drehungssinnes = +. Keine Änderung = 0

	KOH usw.	Ag_2O
Brompropionsäure	+	0
Brombernsteinsäure	+	0
Brom-iso-valeriansäure	0	0
Phenyl-chloressigsäure	0	+
α-Chlor-glutarsäure	+	+
α-Chlor-β-phenyl-propionsäure . .	0	0

Die Hauptschwierigkeit für die Prüfung der Hortonschen Regel über den richtunggebenden Einfluß der Carboxyle bei Waldenschen Umkehrungsprozessen liegt darin, daß der Drehungssinn der aktiven Produkte kein bestimmtes Urteil über die wirklich stattfindenden Konfigurationsänderungen zuläßt. Diese Schwierigkeit läßt sich dadurch überwinden, daß man eine bestimmte Reihe von Reagenzien nacheinander anwendet, welche in einem Kreisprozeß zu der ursprünglichen Substanz oder deren Antipoden zurückführen; z. B. sollte bei sukzessiver Einwirkung von $SOCl_2$ und Ag_2O auf eine Monocarbonsäure die Richtung der Reaktion folgende sein:

d-Oxysäure $\xrightarrow{SOCl_2}$ d-Chlorsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ l-Oxysäure

und für eine Dicarbonsäure:

d-Oxysäure $\xrightarrow{SOCl_2}$ l-Chlorsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ l-Oxysäure

Es sollte also, ohne Rücksicht auf die Zahl der freien Carboxyle, stets der optische Antipode des Ausgangsstoffes erhalten werden. Dieses interessante Verhalten von $SOCl_2$ und Ag_2O wurde von Frankland und Garner in ihrer Untersuchung über die Waldensche Umkehrung bei Milchsäure erwähnt.[1]) Es ist bisher kein Versuchsbefund bekannt, der dem widerspräche; in allen vier bekannten Fällen wurde der Antipode des Ausgangsstoffes erhalten.

I. l-Apfelsäure $\xrightarrow{SOCl_2}$ d-Chlorbernsteinsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ d-Apfelsäure,

II. d-Milchsäure $\xrightarrow{SOCl_2}$ l-α-chlorpropionsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ l-Milchsäure,

III. l-Mandelsäure $\xrightarrow{SOCl_2}$ l-phenyl-chloressigsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ d-Mandelsäure,

IV. d-β-Oxy-β-phenyl-propionsäure $\xrightarrow{SOCl_2}$ d-β-chlor-β-phenyl-propionsäure $\xrightarrow{Ag_2O}$ l-β-oxy-β-phenylpropionsäure.

[1]) Trans. Soc. **105**, 1101 (1914).

Ähnlich sollten nach Horton Nitrosylbromid und Ammoniak sich gegen jede Substanz immer entgegengesetzt verhalten; werden sie nacheinander angewandt, so sollte der Ausgangsstoff ausnahmslos in seinen optischen Antipoden verwandelt werden. Von den folgenden neun bekannten Fällen stimmen III, VI, VII und VIII mit der Regel nicht überein:

I. l-Asparaginsäure $\xrightarrow{NOBr}$ l-brombernsteinsäure $\xrightarrow{NH_3}$ d-Asparaginsäure,

II. d-Alanin $\xrightarrow{NOBr}$ l-α-Brompropionsäure $\xrightarrow{NH_3}$ l-alanin,

III. l-Valin $\xrightarrow{NOBr}$ d-α-brom-iso-valeriansäure $\xrightarrow{NH_3}$ l-valin,

IV. l-Leuvin $\xrightarrow{NOBr}$ l-α-brom-iso-hexylsäure $\xrightarrow{NH_3}$ d-leuvin,

V. d-Phenyl-alanin $\xrightarrow{NOBr}$ d-α-bromhydrozimtsäure $\xrightarrow{NH_3}$ l-phenyl-alanin,

VI. l-α-Amino-phenyl-essigsäure $\xrightarrow{NOBr}$ d-phenyl-bromessigsäure $\xrightarrow{NH_3}$ l-phenyl-amino-essigsäure,

VII. d-Alanin-äthylester $\xrightarrow{NOBr}$ d-α-brompropionsäure-äthylester $\xrightarrow{NH_3}$ d-alanin-äthylester,

VIII. l-Leucin-ester $\xrightarrow{NOBr}$ d-α-brom-iso-hexylester $\xrightarrow{NH_3}$ l-leucin,

IX. l-Valin-ester $\xrightarrow{NOBr}$ d-α-brom-iso-valeriansäure-ester $\xrightarrow{NH_3}$ d-valeriansäure-ester.

Ähnlich sollte, wenn HNO_2, PCl_5 und NH_3 nacheinander einwirken, die optisch aktive Ausgangs-aminosäure zurückerhalten werden. Nur drei Beispiele dieser Art liegen vor, von denen das letzte anscheinend von der Hortonschen Regel abweicht.

I. l-Asparaginsäure $\xrightarrow{HNO_2}$ l-Apfelsäure $\xrightarrow{PCl_5}$ d-chlorbernsteinsäure $\xrightarrow{NH_3}$ l-Asparaginsäure,

II. d-Alanin $\xrightarrow{HNO_2}$ l-milchsäure $\xrightarrow{PCl_5}$ d-chlorpropionsäure $\xrightarrow{NH_3}$ d-alanin,

III. d-α-Amino-phenyl-essigsäure $\xrightarrow{HNO_2}$ l-mandelsäure $\xrightarrow{PCl_5}$ d-phenyl-chloressigsäure $\xrightarrow{NH_3}$ l-phenyl-aminoessigsäure.

Es fehlt an ausreichenden Versuchsdaten, um die Hortonsche Regel hinsichtlich der sukzessiven Einwirkung von HNO_2, PCl_5, NH_3 und verschiedener ähnlicher Reagenzreihen ein-

gehender zu prüfen. Versuche, neues Tatsachenmaterial für diese Prüfung zu liefern, sind im Gange.

Zusammenfassung

1. Hortons allgemeine Regel beruht auf der interessanten Beziehung, die bei Waldenschen Umkehrungsprozessen zwischen der Richtung der Reaktion und der Anzahl der freien Carboxyle im Ausgangsstoffe besteht.

2. Die Regel ist im Einklang mit verschiedenen interessanten empirischen Beobachtungen früherer Forscher, z. B.: a) l-Chlorbernsteinsäure und l-Phenyl-chloressigsäure unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen NaOH und Ag_2O; b) Wenn $SOCl_2$ und Ag_2O nacheinander einwirken, wird eine optisch-aktive Hydroxylverbindung ausnahmslos in ihr Antipodes verwandelt; c) Wenn ein Reagens sich gegen eine aktive Mono-carbonsäure normal verhält, so wirkt es anomal gegen deren Ester.

3. Die Regel ist jedoch nicht vereinbar mit: a) der Ansicht von Frankland über den Einfluß einer Phenylgruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom auf die Richtung der Reaktion bei Anwendung von $SOCl_2$ oder Ag_2O; b) der Hypothese von Biilmann über das Verhalten von HNO_2, NOCl und NOBr gegen freie Aminosäuren im Vergleich zu deren Estern.

4. Ein Verzeichnis aller Reaktionen, die im Zusammenhang mit der Waldenschen Umkehrung untersucht wurden, zeigt eine große Zahl von Ausnahmen von der Hortonschen Regel und eine große Zahl von Beispielen, die Horton bei der Aufstellung seiner Regel übersehen hat. Er hat seiner Regel nur 26 Beispiele zugrunde gelegt, und etwa 100 Reaktionen übersehen, die schon damals bekannt waren.

5. Von den 25 Estern bilden 16 Ausnahmen von der Hortonschen Regel.

6. Das vermeintliche „konstante Reagens“ PCl_5 verhält sich nicht immer als konstantes Reagens, wenn nur der Drehungssinn der aktiven Produkte als Maßstab dient.

7. KOH (NaOH) und Ag_2O sind in ihrem Verhalten gegen die gleiche optisch-aktive Halogenverbindung nicht immer entgegengesetzt.

8. In allen Fällen, bei denen $SOCl_2$ und Ag_2O bei Waldenschen Umkehrungsprozessen nacheinander einwirken, wird die optisch-aktive Oxysäure in ihren Antipoden verwandelt. Wenn dagegen NOBr und NH_3 entsprechend angewandt werden, wird nicht immer der Antipode der ursprünglichen Aminosäure erhalten. Das gleiche gilt bei sukzessiver Einwirkung von PCl_5 und NH_3.

9. Als Hauptfehler der Hortonschen Regel erscheint es, daß er den Drehungssinn zur Feststellung der Reaktionsrichtung benutzt.

10. Handelt es sich um das Verhalten einer Reihe von Reagenzien, die bei sukzessiver Einwirkung zu der ursprünglichen Säure oder ihrem Antipoden zurückführen, so scheinen die vorliegenden Versuchstatsachen endgültig gegen die Hortonsche Regel zu sprechen.

Schrifttumsverzeichnis

1. Erlenmeyer jun., Ann. Chem. **271**, 150—163 (1892).
2. P. Walden, Ber. **26**, 210—215 (1893).
3. P. Walden, Ber. **22**, 1287—1297 (1895).
4. P. Walden, Ber. **28**, 2766—2773 (1895).
5. Tilden u. Marshall, Trans. Soc. **67**, 494—496 (1895).
6. Walker, Trans. Soc. **67**, 914—925 (1895).
7. P. Walden, Ber. **29**, 133—138 (1896).
8. Purdie u. Williamson, Trans. Soc. **69**, 818—839 (1896).
9. P. Walden, Ber. **30**, 3146—3151 (1897).
10. P. Walden, Ber. **32**, 1833—1855 (1899).
11. Fischer u. Skita, Tzschr. Physiol. Chem. **33**, 176—192 (1901).
12. Fischer u. Warburg, Ann. Chem. **340**, 168—172 (1905).
13. Fischer u. Jacobs, Ber. **39**, 2942—2950 (1906).
14. Fischer u. Carl, Ber. **39**, 3966—4003 (1906).
15. Neuberg u. Ascher, Biochem. Ztschr. **1**, 380—332 (1906).
16. E. Fischer, Ber. **40**, 489—508 (1907).
17. Fischer u. Raske, Ber. **40**, 1051—1057 (1907).
18. Fischer u. Jacobs, Ber. **40**, 1057—1070 (1907).
19. Fischer u. Raske, Ber. **40**, 3717—3724 (1907).
20. Fischer u. Schoeller, Ann. Chem. **357**, 1—24 (1907).
21. Fischer u. Scheibler, Ber. **41**, 869—893 (1908).
22. Fischer u. Weichhold, Ber. **41**, 1286—1295 (1908).
23. Fischer u. Scheibler, Ber. **41**, 2891—2902 (1908).
24. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. **93**, 811—825 (1908).
25. Fischer u. Scheibler, Ber. **42**, 1219—1228 (1909).
26. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. **95**, 77—793 (1909).

27. Fischer, Scheibler u. Groh, Ber. **43**, 2020—2030 (1910).
28. Mc Kenzie u. Humphries, Trans. Soc. **97**, 121—126 (1910).
29. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. **97**, 1016—1023 (1910).
30. Mc Kenzie u. Wren, Trans. Soc. **97**, 1355—1359 (1910).
31. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. **97**, 2564—2579 (1910).
32. Scheibler u. Wheeler, Ber. **44**, 2684—2690 (1911).
33. Fischer u. Scheibler, Ann. Chem. **383**, 337—363 (1911).
34. Mc Kenzie u. Barrow, Trans. Soc. **99**, 1910—1926 (1911).
35. Fischer u. Moreschi, Ber. **45**, 2447—2453 (1912).
36. Mc Kenzie u. Clough, Trans. Soc. **101**, 390—397 (1912).
37. P. Frankland, Trans. Soc. **103**, 713—742 (1913).
38. P. Frankland u. Garner, Trans. Soc. **105**, 1101—1115 (1914).
39. Mc Kenzie u. Walker, Trans. Soc. **107**, 1685—1701 (1915).
40. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 40.
41. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 41.
42. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 59.
43. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 67.
44. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 72.
45. Walden, Optische Umkehrerscheinungen, 82.
46. Th. Wagner-Jauregg, Helv. Cheim. Acta **12**, 61—63 (1929).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Versuche zum Aufbau „diamantoider" Stoffe

Von **Hans Kleinfeller** und **Walter Frercks**

(Eingegangen am 26. Juli 1933)

Als „diamantoide" Stoffe sind von H. Decker[1]) solche Verbindungen bezeichnet worden, deren Atomanordnung innerhalb des Moleküls der Anordnung der Kohlenstoffatome im Diamantgitter entspricht; als einfachster Vertreter der genannten Körperklasse wird ein „Diaterpen", $C_{10}H_{16}$, aufgefaßt, dessen räumliches Modell in Formel I, perspektivisch gezeichnet, wiedergegeben ist. Die Darstellung in der Ebene nach den Formeln II oder III verleitet dazu, von einem tricyclischen System zu sprechen, und in der auf A. v. Baeyer[2]) zurückgehenden Nomenklatur wird dies entsprechend zum Ausdruck gebracht; das Studium der räumlichen Anordnung lehrt, daß im Grunde genommen vier vollkommen gleichberechtigte Ringe vorhanden sind.

Verbindungen der diamantoiden Körperklasse sind, wenn man vom „heterocyclischen" Beispiel des Hexamethylentetramins (IV)[3]) absieht, bisher nicht bekannt geworden; daß das Studium derartiger Stoffe aber in mannigfacher Hinsicht Interesse erwecken muß, braucht nicht im einzelnen dargelegt zu werden. Sterische Bedenken gegen die Möglichkeit einer Synthese bestehen nicht, da der modellmäßige Aufbau sich vollkommen spannungsfrei vollzieht.

An dieser Stelle ist ein Versuch H. Meerweins[4]) zu erwähnen, einen Stoff der hier erörterten Reihe zu syntheti-

---

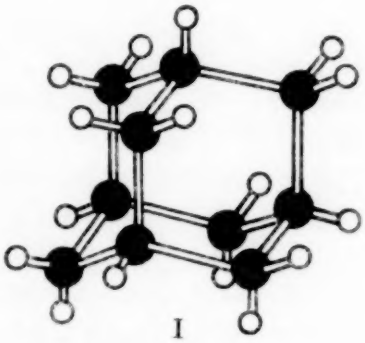
[1]) Ztschr. angew. Chem. **37**, 795 (1924).

[2]) Ber. **33**, 3775 (1900).

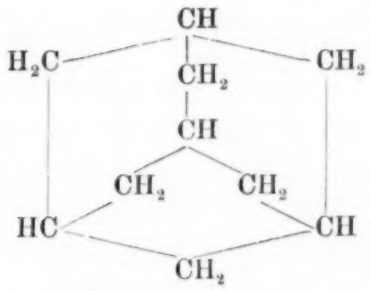
[3]) P. Duden u. M. Scharff, Ann. Chem. **288**, 218 (1895); R. Pummerer u. J. Hofmann, Ber. **56**, 1255 (1923).

[4]) Dies. Journ. [2] **104**, 171 (1922).

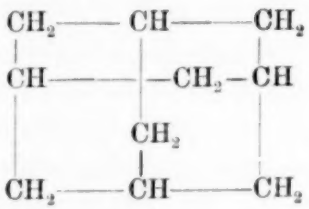
sieren. Ausgehend vom Bicyclo-(1,3,3)-nonadion-2,6-tetracarbonsäure-tetramethylester-1,3,5,7 (V) ist versucht worden, über die Dinatriumverbindung mit Hilfe von Methylenjodid und ähnlichen Substanzen das am vollkommen diamantoiden Gerüst noch fehlende zehnte Kohlenstoffatom einzubauen; das Mißlingen der Synthese wird von Meerwein auf die übergroße Alkaliempfindlichkeit des erwarteten Esters zurückgeführt.



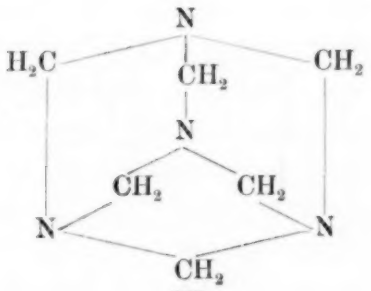
I



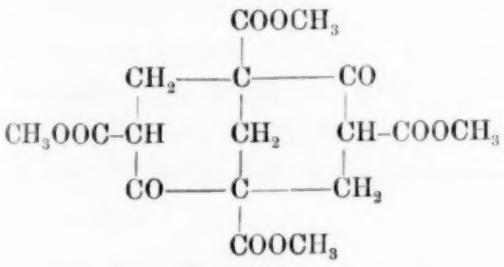
II



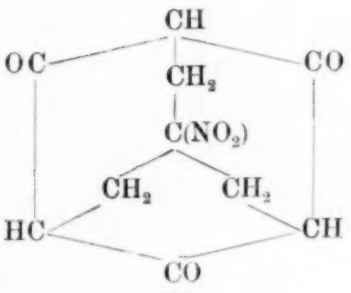
III



IV



V



VI

Vor einigen Jahren unternommenen Versuchen zum Aufbau diamantoider Systeme[1]) lag der Gedanke zugrunde, den

[1]) H. Kleinfeller, Ber. 62, 1590 (1929).

Isobutanrest unmittelbar in eine geeignete hydroaromatische Verbindung einzufügen, z. B. durch eine Würtzsche Synthese, und im Trichlor-nitroisobutan schien eine für diesen Zweck brauchbare Komponente gefunden zu sein; das genannte Isobutanderivat ist jedoch sehr geneigt, unter der Einwirkung von Metallen unter Abspaltung von salpetriger Säure und von Chlorwasserstoff in ungesättigte Verbindungen überzugehen, die für die beabsichtigte Reaktion nicht mehr in Frage kommen können:

$$NO_2.C(CH_2Cl)_3 \longrightarrow Cl.CH:C(CH_2Cl)_2 \text{ und } CH_2:C(CH_2Cl)_2.$$

Eine andere Schwierigkeit stellt sich bei der Kondensation von Trichlor-nitroisobutan mit Phloroglucin ein. Es ist bekannt, daß Phloroglucin mit Halogeniden je nach den Versuchsbedingungen Phloroglucinäther oder kernalkylierte Produkte liefern kann[1]), und es wäre an sich denkbar gewesen, daß die angeführte Umsetzung neben den zu erwartenden aus partiellen Kondensationen hervorgehenden Stoffen auch zu einem Körper der Struktur VI führte. Tatsächlich entsteht aber ein hochpolymeres, harzartiges Reaktionsprodukt, aus welchem einheitliche Substanzen nicht isoliert werden konnten, und es liegt nahe, seine Bildung in Analogie zu denjenigen Vorgängen zu setzen, welche sich bei Reaktionen anderer mehrwertiger Verbindungen miteinander abspielen („Kondensations-Polymerisation"). Während bi-funktionelle Reaktionen dieser Art von W. H. Carothers und seiner Schule[2]) systematisch erforscht worden sind, fehlen die Voraussetzungen, um den Verlauf der hier erörterten tri-funktionellen Reaktion im einzelnen beurteilen zu können. Überdies kommt die schon erwähnte Neigung des Trichlor-nitro-isobutans zur inneren Kondensation hinzu, auf dessen Umsetzung mit Natriumalkoholat (welches im vorliegenden Fall als Kondensationsmittel dient) hingewiesen sei.[3])

---

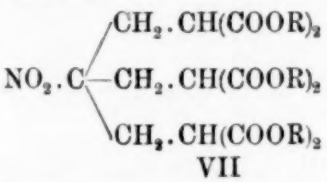
[1]) J. Herzig u. F. Wenzel, Monatsh. Chem. **27**, 786 (1906); J. Herzig u. S. Zeisel, Monatsh. Chem. **9**, 882 (1888); F. Kaufler, Monatsh. Chem. **21**, 993 (1900).

[2]) Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 2548, 2560 (1929); **52**, 314, 711, 3292, 3470, 4110 (1930); **54**, 761, 1559, 1566, 1569, 1579 (1932); Ber. **64**, 1755 (1931).

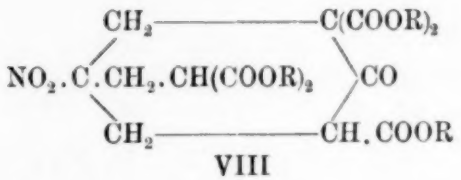
[3]) H. Kleinfeller u. H. Stahmer, Ber. **66**, 1127 (1933).

Von den mit dem genannten Halogenid angestellten Versuchen sind noch die Kondensationen mit Natrium-malonester zu erwähnen, da die Möglichkeit eines schrittweisen Aufbaues diamantoid gebauter Stoffe auf diesem Wege [Malonesterkondensation (VII), Ringschluß (VIII), innere Kondensation (IX)] nicht von der Hand zu weisen ist. Aber auch hier weicht der tatsächliche Verlauf der Umsetzung von der getroffenen Annahme ab. Wiederum spaltet sich — diesmal unter dem Einfluß des Natrium-malonesters — aus der Nitroverbindung 1 Mol. salpetrige Säure ab, so daß je nach der Menge der angewandten Natriumverbindung, entweder der Tetracarbonsäureester X oder der Hexacarbonsäureester XI entsteht. Die Konstitution der Verbindung X ergibt sich einerseits aus dem Aufbau der gleichen Substanz aus dem oben erwähnten 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1, $Cl.CH:C(CH_2Cl)_2$, und 2 Mol. Natrium-malonester, andererseits aus der Ozonisation der über die Tetracarbonsäure XII gewonnenen Dicarbonsäure XIII, wobei Aceton-diessigsäure (XIV)[1]) erhalten wird.

Entsprach somit das Ergebnis des ersten Schrittes der erörterten Synthese nicht den Voraussetzungen, so war es immerhin nicht ausgeschlossen, mit Hilfe der Verbindungen X oder XI weiterzukommen. Versuche, einen Ringschluß von Substanz X durch Äthylatkondensation herbeizuführen, lieferten indessen eine Verbindung, $C_{25}H_{32}O_7Cl_2$ (XV), die nicht durch innere Kondensation eines Moleküls entstanden ist, sondern in welcher 2 Mol. des Ausgangsmaterials unter Abspaltung von Alkohol und 2 Mol. Wasser und unter Eliminierung dreier Carboxäthylgruppen in vorläufig nicht zu übersehender Weise kondensiert erscheinen. Mit den gleichfalls vergeblichen Bemühungen, den Ringschluß an der Dicarbonsäure XIV zu vollziehen, wurde der eingeschlagene Weg als aussichtslos abgebrochen.

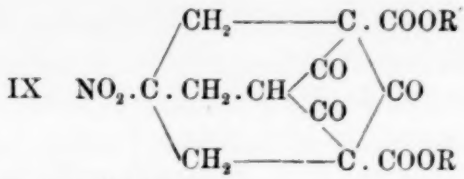


VII



VIII

[1]) J. Volhard, Ann. Chem. 267, 104 (1892); 253, 206 (1889).

IX 

X $Cl.CH:C[CH_2.CH(COOC_2H_5)_2]_2$

XI $(C_2H_5OOC)_2CH.CH:C[CH_2.CH(COOC_2H_5)_2]_2$

XII $Cl.CH:C[CH_2.CH(COOH)_2]_2$

XIII $Cl.CH:C(CH_2.CH_2.COOH)_2$ XIV $CO(CH_2.CH_2.COOH)_2$.

Im oben formulierten Stoff VIII liegt ein hydroaromatisch substituierter Malonester vor. Wir haben nun zunächst die Fähigkeit zur inneren Kondensation am einfachsten Glied der Reihe, am Hexahydro-benzylmalonester (XVI)[1]), geprüft und uns davon überzeugt, daß das dort vorliegende System inneren Kondensationen der gewünschten Art vollkommen unzugänglich ist; ebensowenig gelingt die Wasserabspaltung aus der freien Hexahydro-benzylmalonsäure. Es fehlen die Voraussetzungen für die Aktivierung der beiden in Frage kommenden Wasserstoffatome (mit Sternen bezeichnet), die durch Anwesenheit von Ketongruppen an geeignetem Ort, z. B. in p-Stellung, erreicht würde.

War die oben geschilderte Versuchsreihe zur Gewinnung derartiger Verbindungen auf dem Prinzip aufgebaut, durch Ringschluß aliphatischer Malonesterderivate die gewünschten Körper zu erhalten, so wird im folgenden über die Erfahrungen berichtet, die bei der Ausarbeitung eines Verfahrens zur Gewinnung des p-Keto-hexahydro-benzylmalonesters (XXVIII), ausgehend von aromatischen Malonesterderivaten, gemacht worden sind.

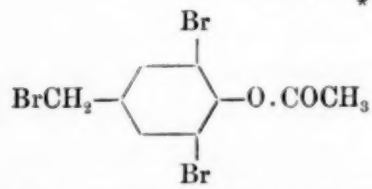
Von leicht zugänglichen aromatischen Stoffen, die weitgehend für eine solche Synthese vorgebildet sind, kam die Acetylverbindung des Tribromkresols (XVII)[2]) in Betracht. Bei der Umsetzung molekularer Mengen von Natriummalonester mit dem Bromid XVII entsteht jedoch nicht das gewünschte Monosubstitutionsprodukt XVIII, sondern das Di-

[1]) N. Zelinsky, Ber. **41**, 2676 (1908); G. S. Hiers u. R. Adams, Chem. Zentralbl. **1926**, II, 2579.

[2]) K. Auwers u. S. Daecke, Ber. **32**, 3377 (1899).

substitutionsprodukt XIX; in erheblicher Menge wird diese Verbindung auch gebildet, wenn **2 Mol.** Natrium-malonester auf **1 Mol.** der Gegenkomponente angewendet werden; zwar kommt es in diesem Falle wegen der Beimengung des Esters XVIII nicht zur unmittelbaren Abscheidung des Körpers XIX, doch ergibt sich seine Anwesenheit durch das bei der Verseifung des Reaktionsgemisches erhaltene Phenol XX. Bei Anwendung großer Überschüsse von Natrium-malonester wird allerdings die Bildung der Verbindung XIX zugunsten des Monosubstitutionsproduktes XVIII zurückgedrängt, seine Eigenschaften aber stehen der beabsichtigten Weiterverarbeitung entgegen: es ist ein farbloser zäher Sirup, dessen eindeutige Festlegung als Verbindung XVIII zwar durch den Wasserstoffverbrauch bei der katalytischen Dehalogenierung erfolgen konnte, die Dehalogenierungsprodukte sind jedoch Stoffe, die unter dem Einfluß des erforderlichen starken Alkali der vollkommenen Verharzung anheimfallen. Eine direkte katalytische Kernhydrierung ohne vorherige Dehalogenierung in einem besonderen Reaktionsgang ist nicht durchführbar.

XVI $(C_2H_5OOC)_2CH.CH_2.CH\langle{}^{CH_2-\overset{*}{C}H_2}_{CH_2-\underset{*}{C}H_2}\rangle CH_2$

XVII 

XVIII $(C_2H_5OOC)_2CH.CH_2.C_6H_2Br_2.O.COCH_3$

XIX $(C_2H_5OOC)_2C(CH_2.C_6H_2Br_2.O.COCH_3)_2$

XX $(C_2H_5OOC)_2C(CH_2.C_6H_2Br_2.OH)_2$.

Hält man nach weiteren Verfahren zur Darstellung des p-Keto-hexahydrobenzylmalonesters, ausgehend von zugänglichen aromatischen Malonesterderivaten, Ausschau, so kommt man zu den auf S. 191 zusammengestellten Möglichkeiten. Der günstigste Reaktionsgang war aus diesem Schema herauszuschälen und insbesondere die richtige Stelle für den Übergang in die hydroaromatische Reihe zu ermitteln, um experimentell schwierig zu behandelnde Verbindungen zu umgehen.

Eine solche Verbindung ist z. B. der p-Oxy-benzyliden-malonester (XXI).

Der p-Nitro-benzylmalonester XXII wird aus p-Nitrobenzylchlorid und Natrium-malonester[1]) nur als Nebenprodukt in sehr geringer Ausbeute neben dem Disubstitutionsprodukt, $(C_2H_5OOC)_2C(CH_2.C_6H_4.NO_2)_2$, erhalten, kann aber in Analogie zur direkten Nitrierung des Benzylmalonsäure-dimethylesters[2]) in verhältnismäßig guter Ausbeute gewonnen werden. Die Reduktion von Verbindung XXII mit Zinn(II)-chlorid und Salzsäure liefert unter gleichzeitiger Verseifung das Chlorhydrat der p-Amino-benzylmalonsäure[3]); mit sehr gutem Erfolg läßt sich die Substanz XXII jedoch katalytisch zum Aminoester XXIII reduzieren. Wesentlich einfacher und mit ausgezeichneter Ausbeute gelingt die Gewinnung dieser Verbindung, wenn man den p-Nitro-benzyliden-malonester XXIV katalytisch reduziert; dieses Verfahren ist daher trotz der größeren Kostspieligkeit des zunächst benötigten p-Nitrobenzaldehyds der zuerst angegebenen Methode über den Ester XXII hinweg vorzuziehen.

Der weitere Übergang zum Phenol XXV stieß auf unerwartete Schwierigkeiten, da eine Reindarstellung dieses Stoffes nicht möglich war. Auch durch Verseifung zur freien Dicarbonsäure oder durch Acylierung war kein besseres Ergebnis zu erhalten. Möglicherweise ist der Mißerfolg nicht nur in mangelnder Krystallisationsneigung des gesuchten Phenols und seiner Derivate, sondern auch darin begründet, daß beim Verkochen der zunächst hergestellten Diazoniumsalzlösung das Phenol mit unverändertem Diazokörper verkuppelt wird.

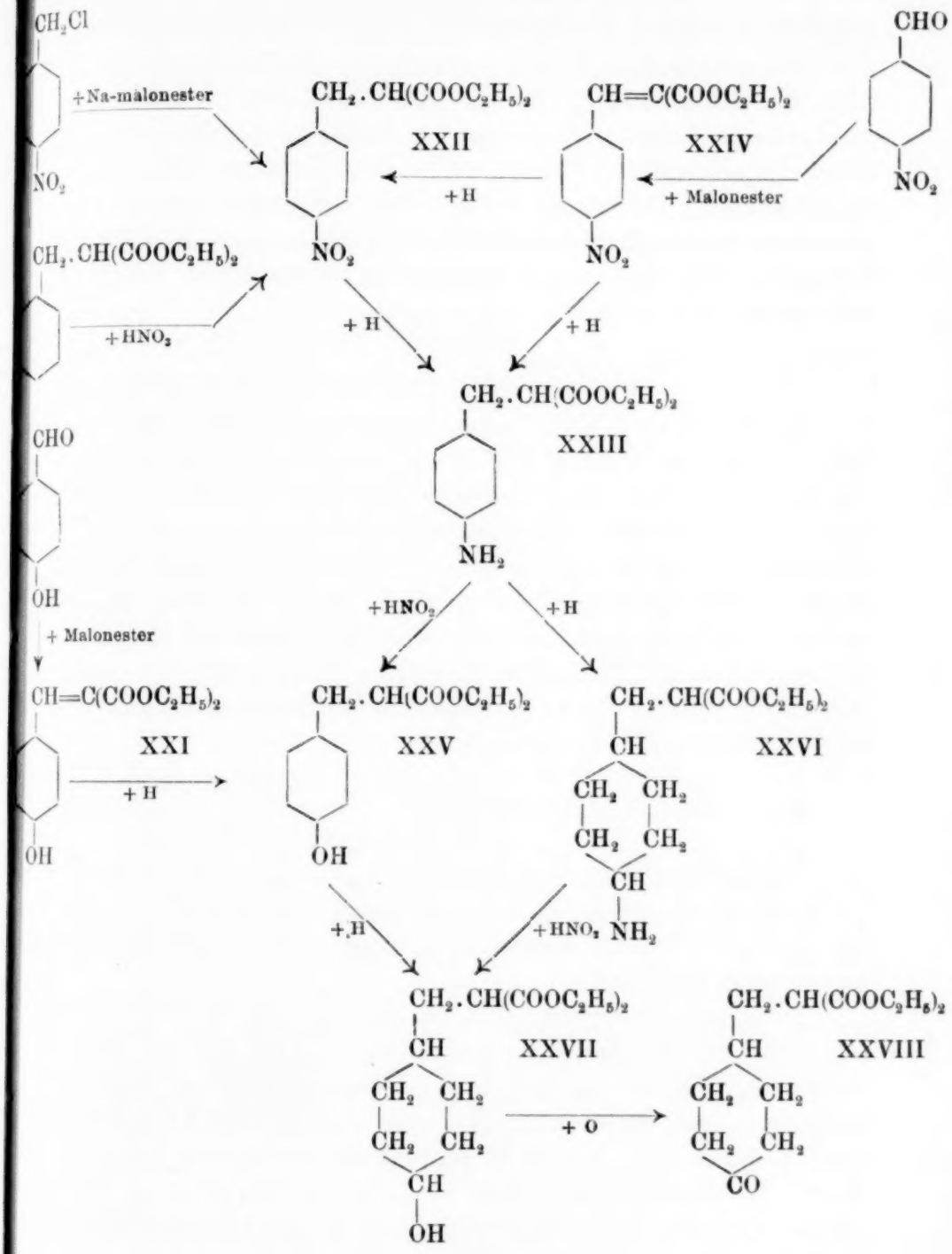
Die Erwartung, daß beim Übergang vom Ester XXIII zum hydrierten Ester XXVI und von da zum Alkohol XXVII günstigere Verhältnisse angetroffen würden, wurde nicht getäuscht. Die Kernhydrierung des Esters XXIII läßt sich mit Hilfe von Platindioxyd als Katalysator mit vorzüglichem Ergebnis bewerkstelligen. Der rohe p-Amino-hexahydro-

---

[1]) E. Lellmann u. C. Schleich, Ber. **20**, 435 (1887); A. Reissert, Ber. **29**, 635 (1896).

[2]) J. W. Baker u. A. Eccles, Journ. chem. Soc. London **1927**, II, 2129.

[3]) E. Abderhalden u. G. A. Brossa, Ber. **42**, 3412 (1909).



benzylmalonester besitzt der Analyse nach einen hohen Reinheitsgrad, krystallisiert jedoch nur schwierig; auch von den vielen untersuchten Derivaten konnte keines krystallinisch

erhalten werden. Möglicherweise liegt in dem gewonnenen Produkt ein Gemisch stereoisomerer Formen vor, doch war ein näheres Eingehen auf diese Frage im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich. Auffallend ist die Kondensationsfreudigkeit des Amins, welche beim Versuch, den Körper zu destillieren, beobachtet wurde. Bei 200° wird Alkohol abgespalten und ein trimolekulares Produkt $C_{38}H_{63}O_{10}N_3$ (XXIX) erhalten. Man wird diesen Stoff als substituiertes Diamid aufzufassen haben:

XXIX $NH_2.C_6H_{10}.CH_2.CH\begin{cases}CO.NH.C_6H_{10}.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2\\CO.NH.C_6H_{10}.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2\end{cases}$

Im Alkohol XXVII liegen die gleichen sterischen Verhältnisse wie beim Amin XXVI vor, und die geringe Neigung zur Krystallisation hängt vielleicht auch hier damit zusammen, daß das Rohprodukt aus einem Gemisch schwer trennbarer stereomerer Verbindungen besteht. Der Versuch, durch Destillation zu reinem Material zu gelangen, führte wie beim Amin zu einer Selbstkondensation; eine Reinigung des Kondensationsproduktes XXX war allerdings nicht möglich, seine Struktur sei daher unter Vorbehalt in Analogie zu derjenigen der Verbindung XXIX gesetzt:

XXX $HO.C_6H_{10}.CH_2.CH\begin{cases}CO.O.C_6H_{10}.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2\\CO.O.C_6H_{10}.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2\end{cases}$

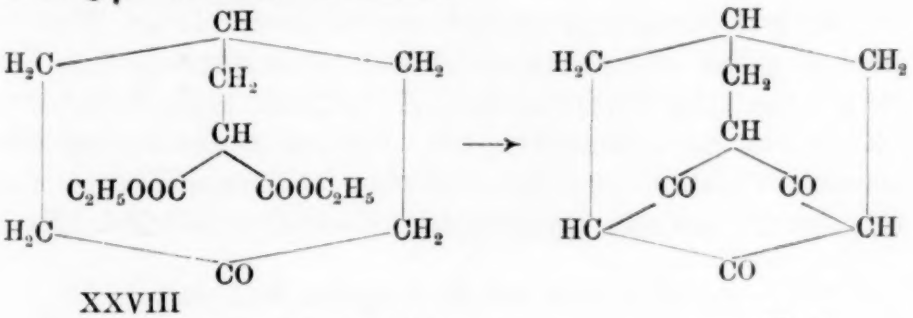
Die Selbstkondensation der Substanzen XXVI und XXVII ist im Hinblick auf die unten zu erörternde Selbstkondensation des p-Keto-hexahydrobenzylmalonesters XXVIII von besonderem Interesse.

Durch den Übergang zur Ketoverbindung XXVIII verschwindet die bei der Aminoverbindung XXVI und der Oxyverbindung XXVII störend in Erscheinung getretene Stereoisomerie. Auch Selbstkondensationen, wie sie dort beobachtet wurden, fallen fort, so daß es gelingt, die Verbindung XXVIII durch Hochvakuumdestillation in reinstem Zustand zu gewinnen; der dem Rohprodukt noch beigemengte Alkohol XXVII wird hierbei durch die geschilderte Selbstkondensation automatisch abgetrennt. Allerdings scheint auch beim Ketonester bei höherer Temperatur eine Kondensation nicht ganz ausgeschlossen zu sein.

Im p-Keto-hexahydrobenzyl-malonester XXVIII stand nunmehr das Ausgangsmaterial für den geplanten Kondensationsversuch zur Verfügung. Wir haben einen — wenn auch wegen vorläufigen Materialmangels nur orientierenden Charakter besitzenden — Versuch mit Natriumäthylat als Kondensationsmittel durchgeführt. Nach den Beobachtungen Meerweins an tricyclischen Systemen ist die Verwendung von Äthylat nicht gerade vorteilhaft, und wir glauben, den Verlauf unserer Kondensation auch dahin auslegen zu müssen, daß der Kondensation eine Spaltung des Kondensationsproduktes unmittelbar folgt. Das durch seine Viscosität äußerlich vom Ketonester XXVIII sich unterscheidende, in reinem Zustand jedoch bisher nicht isolierte Reaktionsprodukt XXXI liefert ein krystallisiertes Semicarbazon, $C_{25}H_{15}O_9N_3$ (XXXII). Aus seiner Summenformel errechnet sich für das Kondensationsprodukt XXXI die Zusammensetzung $C_{24}H_{12}O_9$. Diese trimolekulare Summenformel läßt sich von derjenigen des p-Keto-hexahydrobenzyl-malonesters, $C_{14}H_{22}O_5$, nur durch die Annahme ableiten, daß aus jedem Molekül des zuletzt genannten Esters **2 Mol.** Alkohol austreten und außerdem zwei weitere Kohlenstoffatome eliminiert werden, der so entstandene offenbar unbeständige Zwischenkörper sich aber zu einer trimolekularen Verbindung stabilisiert:

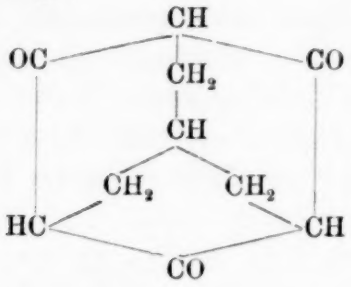
$$C_{14}H_{22}O_5 - 2\,C_2H_5OH - 2\,C - 6\,H \longrightarrow C_8H_4O_3 \longrightarrow C_{24}H_{12}O_9$$

Würde die Kondensation des Ketonesters XXVIII analog derjenigen des Aminoesters XXVI oder des Oxyesters XXVII verlaufen, so käme für jedes Molekül $C_{14}H_{22}O_5$ nur die Abspaltung von $^2/_3\,C_2H_5OH$ in Frage. Unter diesen Umständen glauben wir die Annahme, der Primärvorgang bestehe in einer inneren Kondensation zu einem tricyclischen Stoff, nicht ganz ablehnen zu dürfen:



XXVIII

Räumlich gesehen, ist mit der hier angegebenen Schreibweise des diamantoiden Zwischenproduktes die folgende Formulierung gleichberechtigt:



(vgl. hierzu die Struktur VI). Ob die Ausscheidung von zwei weiteren Kohlenstoffatomen aus dem Molekülverband eine Folge der experimentellen Bedingungen (ähnlich den von Meerwein gemachten Beobachtungen) ist, oder ob sie mit den Spannungsverhältnissen des Körpers in ursächlichem Zusammenhang steht, bleibe dahingestellt. Zwar muß der diamantoide Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ vollkommen spannungsfrei sein, doch läßt sich dies nicht mit unbedingter Sicherheit für das zur Diskussion stehende Primärprodukt mit drei Ketongruppen angeben. Es wäre verfrüht, auf Grund der bisherigen Ergebnisse nähere Vorstellungen über die Umwandlung des Zwischenproduktes zum trimeren Stoff zu entwickeln, doch hoffen wir, über die angedeuteten Fragen in einer späteren Mitteilung berichten zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Unterstützung der Untersuchung bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche[1])

Umsetzung von Trichlor-nitroisobutan mit Phloroglucin

6,9 g Natrium (6 Atome) werden in absolutem Methylalkohol gelöst und nacheinander mit methylalkoholischen Lösungen von 6,3 g Phloroglucin (1 Mol.) und 10,3 g Trichlornitroisobutan (1 Mol.) versetzt. Die unter Erwärmung einsetzende Reaktion wird durch 15 Stunden langes Kochen vervollständigt und das abgeschiedene Kochsalz abfiltriert. Nach

[1]) Vgl. die Inaug.-Diss. von W. Frercks, Kiel 1933.

dem Ansäuern isoliert man die Reaktionsprodukte durch Ausäthern und treibt aus dem Rohprodukt das nebenher entstandene 1-Chlor-3-äthoxy-2-äthoxy-methyl-propen-1[1]) mit Wasserdampf ab. Es hinterbleibt ein rotbrauner, harzartiger Rückstand, der in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich ist.

1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2^2,2^2,$2^{2'}$,$2^{2'}$-tetracarbonsäure-tetraäthylester (X)

Zu einer aus 20,1 g Natrium (3 Atome) und 139,6 g Malonester (3 Mol.) hergestellten Lösung von Natrium-malonester in 450 ccm Alkohol gibt man portionsweise eine alkoholische Lösung von 60 g Trichlor-nitroisobutan (1 Mol.) und kocht die Flüssigkeit 18 Stunden lang. Dann wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in verdünnte Schwefelsäure gegossen, das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen, diese Lösung gründlich mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das rohe Öl wird einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Zunächst geht bei 0,3 mm bis etwa 85° als Vorlauf 1 Mol. Malonester über; bei weiterer Temperatursteigerung folgen geringe Mengen unveränderter Halogenverbindung, die in der Vorlage krystallinisch erstarren. Nunmehr wird der im Kolben verbliebene Rest soweit als möglich unter Verwendung von zwei hintereinander geschalteten Hochvakuumpumpen (zur Erhöhung der Saugleistung) rasch übergetrieben; bis zur Destillationstemperatur von 200° erhöht sich der Druck nicht weiter als auf 0,8 mm. Nach dieser Vorreinigung läßt sich das Destillat meistens ohne nennenswerte Zersetzung im Hochvakuum mit Hilfe einer Volmerpumpe fraktionieren. Ausbeute: 40—45 g. $Sdp._{0,3}$: 165—171°.

Der Tetracarbonsäureester X wird gleichfalls gebildet, wenn 11,1 g 1,3-Dichlor-2-chlormethyl-propen-1 (1 Mol.) mit einer Lösung von Natrium-malonester, aus 22,2 g Malonester (2 Mol.) und 3,2 g Natrium (2 Atome), in absolutem Alkohol vermischt werden. Die stürmisch einsetzende Umsetzung wird durch einstündiges Kochen vervollständigt und die Reaktionsflüssigkeit in der gleichen Weise aufgearbeitet,

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 186.

wie es für das oben beschriebene Darstellungsverfahren angegeben ist.

4,840 mg Subst.: 9,450 mg CO_2, 2,81 mg H_2O. — 3,202 mg Subst.: 0,289 mg Cl.

$C_{18}H_{27}O_8Cl$	Ber. C 53,1	H 6,6	Cl 8,7
	Gef. „ 53,3	„ 6,5	„ 9,0

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch) nach Beckmann:
0,3794 g Subst. in 15,4134 g Benzol: $\Delta = 0{,}338°$.

$C_{18}H_{27}O_8Cl$ Ber. Mol.-Gew. 406,5 Gef. 365

In reinem Zustand ist die Verbindung ein schwach gelb gefärbtes, fast geruchloses Öl. Bei längerem Stehen, insbesondere im Licht, wird etwas Chlorwasserstoff abgespalten. Die Ozonisation mit nachfolgender Spaltung des Ozonids führt zu einem dickflüssigen Öl, von dem sich keine krystallinen Derivate herstellen ließen.

Tetrahydrazid des Esters X: Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf den Ester in alkoholischer Lösung. Weißer mikrokrystallinischer Körper aus 70prozent. Alkohol; gibt bei 135° unter Erweichung Wasser ab und schmilzt unscharf bei 190°. Es handelt sich um ein Monohydrat.

4,941 mg Subst.: 6,005 mg CO_2, 2,57 mg H_2O. — 2,085 mg Subst.: 0,529 ccm N (20°, 754 mm). — 3,445 mg Subst.: 0,325 mg Cl.

$C_{10}H_{19}O_4N_8Cl.H_2O$	Ber. C 32,6	H 5,8	N 30,4	Cl 19,6
	Gef. „ 33,1	„ 5,8	„ 29,3	„ 19,4

3,3-Diäthyl-propen(2)-1,1,3^2,3^2,$3^{2'}$,$3^{2'}$-hexacarbonsäure-hexaäthylester (XI)

Ansatz: 26,7 g Natrium (4 Atome) in 500 ccm absolutem Alkohol, 186,1 g Malonester (4 Mol.), 60 g Trichlor-nitro-isobutan. Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung sind die gleichen wie bei der Darstellung des Tetracarbonsäureesters X. Bei der Hochvakuumdestillation wird **1 Mol.** Malonester als Vorlauf zurückgewonnen, der Hexacarbonsäureester selbst läßt sich nicht destillieren. Daß aber im Rohprodukt dieser Ester tatsächlich vorliegt, ergibt sich sowohl aus dem Verbrauch an Malonester, als auch aus den bei der Verseifung gemachten Beobachtungen:

0,4894 g Subst. verbrauchten 48,5 ccm n/10-NaOH. Ber. 55,4 ccm. (Der gefundene Wert entspricht einer Basizität der freien Säure von 5,3).

Verseifung einer durch Temperatursteigerung bei der Hochvakuumdestillation zersetzten Probe:

0,3119 g Subst. verbrauchten 17,1 ccm n/10-NaOH. Ber. für den Hexacarbonsäureester: 35,3 ccm. Der gefundene Wert entspricht einer Basizität der freien Säure von 2,92 (Tricarbonsäure).

1-Chlor-2,2-diäthyläthylen-2^2,2^2,$2^{2'}$,$2^{2'}$-tetracarbonsäure (XII)

Werden 5 g des Esters X mit einer alkoholischen Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht, so scheidet sich das Kaliumsalz der Säure XII als glänzend weiße Krystallmasse ab. Seine Lösung in Wasser wird angesäuert und ausgeäthert. Umkrystallisieren der rohen Säure aus Essigester–Chloroformgemisch. Schmp. 100°.

4,904 mg Subst.: 6,750 mg CO_2, 1,84 mg H_2O. — 3,108 mg Subst.: 0,410 mg Cl.

$C_{10}H_{11}O_8Cl$	Ber. C 40,7	H 3,7	Cl 12,1
	Gef. „ 37,5	„ 4,2	„ 13,2

1-Chlor-2,2-diäthyl-äthylen-2^2,2^2-dicarbonsäure (XIII)

Aus der Tetracarbonsäure XII durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, oder aus dem Tetracarbonsäureester X in folgender Weise.

5 g Ester werden mit einer Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in Alkohol verseift. Nach Verjagen des Alkohols wird der Rückstand in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und das Bleisalz der Säure XII mittels bas. Bleiacetat gefällt. Das ausgewaschene Salz wird in salzsaurer Suspension mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die rohe Säure unmittelbar auf 150° erhitzt. Durch Auskochen der Schmelze mit nicht zu wenig Benzol und Fällen mit Petroläther werden 1,5 g Dicarbonsäure erhalten. Schmp. 92°.

5,099 mg Subst.: 8,695 mg CO_2, 2,51 mg H_2O. — 2,478 mg Subst.: 0,428 mg Cl.

$C_8H_{11}O_4Cl$	Ber. C 46,5	H 5,3	Cl 17,2
	Gef. „ 46,5	„ 5,5	„ 17,3

Ozonisation der Säure XIII: 1,8 g Substanz in 20 ccm Eisessig werden 7 Stunden lang ozonisiert. Nach Zerlegung des Ozonids durch Erhitzen der Mischung und Eindunsten der Lösung erhält man einen farblosen krystallinischen Rückstand,

der nach mehrmaligem Umlösen aus viel Benzol bei 128,5° schmilzt und ein Gleichgewichtsgemisch zwischen Acetondiessigsäure und ihrem Dilacton darstellt. Durch mehrfaches Abrauchen der Substanz mit konz. Salzsäure und Umkrystallisieren aus Wasser wird der Schmelzpunkt auf 140° gebracht; der Mischschmelzpunkt mit reiner Aceton-diessigsäure zeigt keine Depression.

Verbindung $C_{25}H_{32}O_7Cl_2$ (XV)

25 g Tetracarbonsäureester X werden in einem zur Hälfte mit sorgfältig getrocknetem Natriumäthylat gefüllten Destillationskolben von 100 ccm Inhalt 8 Stunden lang unter Feuchtigkeitsausschluß auf 170° erhitzt. Die Masse wird vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und durch Ausäthern ein gelbes Öl erhalten. Eine teilweise Zersetzung läßt sich bei seiner Hochvakuumdestillation nicht vermeiden, die Ausbeute an reiner Substanz ist infolgedessen gering. $Sdp._{0,8}$: 151—161°.

An Stelle von Natriumäthylat kann mit gleichem Erfolg Natriummetall angewendet werden. Die Einwirkung verläuft hierbei bedeutend heftiger; vor der Weiterverarbeitung ist das überschüssige Natrium durch Alkohol zu beseitigen.

4,701 mg Subst.: 10,005 mg CO_2, 2,910 mg H_2O. — 3,232 mg Subst.: 0,434 mg Cl.

$C_{25}H_{32}O_7Cl_2$	Ber. C 58,3	H 6,3	Cl 13,8
	Gef. „ 58,1	„ 6,9	„ 13,4

Nach kurzer Zeit spaltet die frisch bereitete Verbindung merkliche Mengen Chlorwasserstoff ab und unterscheidet sich in der Geschwindigkeit dieses Vorganges deutlich vom Tetracarbonsäureester X.

Bei der Verseifung der Verbindung XV mit alkoholischer Kalilauge fällt das Kaliumsalz der zugehörigen Säure in glänzenden Krystallen aus. Die Säure selbst bleibt schmierig, und auch das nach Abspaltung von Kohlendioxyd bei 180° erhaltene Produkt ist nicht zur Krystallisation zu bringen. Das Semicarbazon und das Oxim von Substanz XV sind ölig.

Hydrazid der Verbindung XV: Aus dem Ester mit Hydrazinhydrat in Alkohol. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand auf Ton geschmiert und nach längerem

Stehen aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose glänzende Nadeln. Schmp. 230° (u. Zers.).

3,202 mg Subst.: 0,390 ccm N (21°, 780 mm).

$C_{38}H_{48}O_8N_{10}Cl_4$ Ber. N 15,3 Gef. N 14,5

Kondensationsversuche mit Hexahydro-benzylmalonsäureester und mit der freien Säure

1. 5 g Ester werden in einem Destillierkolben mit ungefähr 2 g festem Natriumäthylat innig vermengt und bei Feuchtigkeitsausschluß 9 Stunden lang auf 180° erhitzt. Die Menge des hierbei abdestillierten Alkohols beträgt 1 Mol. Nach Eintragen des erkalteten Reaktionsgemisches in verdünnte Salzsäure wird ein gelbbraunes Öl erhalten, dessen sämtliche Fraktionen (Hochvakuumdestillation) aus unverändertem Ausgangsmaterial bestehen. Identifizierung durch das Hydrazid.

Hydrazid der Hexahydro-benzylmalonsäure: Aus dem Ester und Hydrazinhydrat in Alkohol. Farblose Nadeln vom Schmp. 148°.

4,670 mg Subst.: 9,065 mg CO_2, 3,68 mg H_2O. — 3,001 mg Subst.: 0,645 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{10}H_{20}O_2N_4$ Ber. C 52,6 H 8,8 N 24,6
Gef. „ 53,0 „ 8,8 „ 24,7

2. 2 g Hexahydro-benzylmalonsäure werden in 5–6 g konz. Schwefelsäure gelöst und 2 Stunden im Ölbad auf 100° erhitzt. Trägt man nach dem Erkalten die schwefelsaure Lösung vorsichtig in Wasser ein, so erhält man durch Ausäthern die unveränderte Hexahydro-benzylmalonsäure zurück.

Bis-(3,5-dibrom-4-acetoxy-benzyl)-malonsäurediäthylester (XIX)

0,46 g granuliertes Natrium (1 Atom) wird mit 3,2 g Malonester (1 Mol.) in benzolischer Lösung bis zur vollständigen Umsetzung erhitzt. Dann fügt man 7,7 g 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid (1 Mol.), in Benzol gelöst, hinzu und kocht 18 Stunden lang. Nachdem der erkaltete Kolbeninhalt mit Äther verdünnt worden ist, bringt man das abgeschiedene Natriumbromid mit Wasser in Lösung, hebt die Äther–Benzolschicht ab und trocknet sie mit Magnesiumsulfat.

Werden die Lösungsmittel verdampft, so hinterbleibt ein braunes viscoses Öl, aus welchem nicht umgesetzter Malonester im Vakuum entfernt wird. Der Rückstand erstarrt beim Anreiben größtenteils krystallinisch, wird von öligen Beimengungen auf Ton befreit und aus Alkohol umgelöst. Farblose Krystalle vom Schmp. 117°.

4,890 mg Subst.: 7,025 mg CO_2, 1,490 mg H_2O. — 3,433 mg Subst. 1,411 mg Br.

$C_{25}H_{24}O_8Br_4$	Ber. C 38,9	H 3,1	Br 41,4
	Gef. „ 39,2	„ 3,4	„ 41,1

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:
0,0166 g Subst. in 0,1030 g Campher: $\Delta = 9°$.

$C_{25}H_{24}O_8Br_4$ Ber. Mol.-Gew. 771,6 Gef. 716,3

Ändert man die bei der Darstellung des Esters XIX angewendeten Mengenverhältnisse dahingehend ab, daß auf **1 Mol.** 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid **2 Mol.** Natriummalonester kommen, so erhält man nach Aufarbeitung eine zähe Schmiere, die ebenfalls noch große Mengen des Disubstitutionsproduktes XIX enthält, wie die bei der Verseifung des Rohproduktes entstehende Verbindung XX anzeigt.

Katalytische Dehalogenierung[1]) der Verbindung XIX: Ansatz: 0,2282 g Subst. in Alkohol, 10 ccm 10 prozent. alkoholische Kalilauge, 1 g palladiniertes Calciumcarbonat. Nach 1 Stunde sind 4 Mol. Wasserstoff aufgenommen.

Ber. 26,6 ccm Gef. 27,9 ccm (red. auf 0°, 760 mm).

Bis-(3,5-dibrom-4-oxybenzyl)-malonsäure-diäthylester (XX)

Aus dem Ester XIX durch 2stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Den erhaltenen Niederschlag löst man in Wasser, säuert mit Salzsäure an und äthert aus. Das gewonnene Produkt erstarrt beim Anreiben. Dicke farblose Stäbchen aus Alkohol. Schmp. 142°.

4,855 mg Subst.: 6,545 mg CO_2, 1,320 mg H_2O. — 3,118 mg Subst.: 1,455 mg Br.

$C_{21}H_{20}O_6Br_4$	Ber. C 36,7	H 2,9	Br 46,6
	Gef. „ 36,8	„ 3,0	„ 46,8

Titration: 0,3124 g Subst.: 9,0 ccm n/10-KOH. Ber. 9,1 ccm.

[1]) M. Busch u. H. Stöve, Ber. **49**, 1063 (1916).

Zur Rückverwandlung in den Ester XIX werden 0,2 g der Substanz 2 Stunden lang mit 5 ccm Essigsäureanhydrid gekocht und die Mischung eingedunstet.

3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzyl-malonsäure-diäthylester (XVIII)

21,9 g Malonester (3 Mol.) werden in Benzol mit 3,15 g granuliertem Natrium (3 Atome) bis zur vollständigen Bildung des Natrium-malonesters gekocht und tropfenweise zu der Mischung 17,7 g 3,5-Dibrom-4-acetoxy-benzylbromid (1 Mol.), in Benzol gelöst, hinzugegeben. Die Aufarbeitung geschieht in der beim Ester XIX beschriebenen Weise. Bei der Vakuumdestillation werden annähernd 2 Mol. Malonester wiedergewonnen. Der Kolbenrückstand wird in 15 ccm Chloroform gelöst und durch die doppelte Menge Petroläther zunächst etwa 1 g eines dunkelbraunen zähen Öls gefällt. Durch nochmaligen Zusatz von 50 ccm Petroläther werden abermals 2 g an Verunreinigungen abgeschieden. Die nächste Fällung von etwa 1 g ist bereits viel heller gefärbt und bringt man nunmehr durch weitere Zugabe von Petroläther das Gesamtvolumen der Flüssigkeit auf 1 Liter, läßt absitzen, dekantiert und wäscht mit Petroläther, so gewinnt man 9 g eines nahezu farblosen, zähen Öls.

Der Wasserstoffverbrauch bei der Dehalogenierung gibt einen Anhalt zur Beurteilung der vorstehend beschriebenen Fällungen. Sie werden in Alkohol gelöst und mit der zwei- bis fünffachen Menge Kaliumhydroxyd in 10prozent. Lösung und dem Palladium–Calciumcarbonat-Katalysator versetzt. Fällung 4 erstarrt beim Versetzen mit Kaliumhydroxyd zu einem Krystallbrei, die abgeschiedene Kaliumverbindung wird in suspendiertem Zustand dehalogeniert.

Fällung 1: 1,289 g Subst.: 19 ccm H (0°, 760 mm).
Ber. für XVIII: 124 ccm, für XIX: 150 ccm.

Fällung 2: 2,325 g Subst.: 261 ccm H (0°, 760 mm).
Ber. für XVIII: 224 ccm, für XIX: 271 ccm.

Fällung 3: 1,066 g Subst.: 142 ccm H (0°, 760 mm).
Ber. für XVIII: 102 ccm, für XIX: 124 ccm.

Fällung 4: 9,47 g Subst.: 1009 ccm H (0°, 760 mm).
Ber. für XVIII: 912 ccm, für XIX: 1097 ccm.

(Zu berücksichtigen ist, daß der für Fällung 4 angegebene Wert infolge langer Hydrierungsdauer zu hoch gefunden ist.)

Wird der Katalysator zur Aufarbeitung der Hydrierungsversuche abfiltriert, das Filtrat mit viel Wasser versetzt und angesäuert, so scheiden sich die Reaktionsprodukte als dunkelbraune Schmieren ab, die ausgeäthert werden können, aber nach kurzer Zeit völlig verharzen.

p-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (XXII)

In 150 ccm Salpetersäure (d = 1,49) läßt man unter gutem Umschütteln 15 g Benzylmalonsäure-diäthylester in dem Maße zutropfen, daß die Zugabe 2 g pro Stunde nicht überschreitet und die Temperatur -10^0 nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe neutralisiert man die Flüssigkeit vorsichtig mit 10prozent. Natronlauge; gegen Schluß verwendet man Sodalösung. Die abgeschiedenen Krystalle werden in ätherischer Lösung mit Bicarbonatlösung behandelt. Der nach Verdampfen des Äthers erhaltene Rückstand liefert, aus Alkohol umgelöst, derbe blaßgelbe, dreiseitig begrenzte Krystalle. Ausbeute: 16 g. Schmp. 63^0.

p-Amino-benzylmalonsäure-diäthylester (XXIII)

Werden 31 g des Esters XXII in 50 ccm Alkohol nach Zusatz von 1 g palladiniertem Calciumcarbonat bei gewöhnlichem Druck mit Wasserstoff geschüttelt, so wird in 4—5 Stunden die für 6 Atome berechnete Menge des Gases aufgenommen (7040 ccm; ber. 7050 ccm). Der Katalysator wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Aus dem Rückstand erhält man nach dreimaligem Umkrystallisieren aus 80prozent. wäßrigem Alkohol den Ester XXIII in citronengelben Krystallen vom Schmp. 64^0. Ausbeute: 25 g.

Zur Darstellung des Esters XXIII aus p-Nitro-benzyliden-malonester (XXIV)[1] löst man 6,43 g dieser Verbindung in 50 ccm Alkohol (ungelöst bleibende Substanz stört die Reaktion nicht), fügt 1 g palladiniertes Calciumcarbonat hinzu und schüttelt mit Wasserstoff. Die Aufnahme erfolgt im Anfang mit sehr großer Geschwindigkeit; nach insgesamt 4 Stunden sind 2015 ccm Wasserstoff aufgenommen (ber. für 8 H: 1965 ccm). Ausbeute: 5,2 g.

---

[1]) E. Knoevenagel, Ber, 31, 2593 (1898).

4,965 mg Subst.: 11,530 mg CO_2, 3,180 mg H_2O. — 3,422 mg Subst.: 0,165 ccm N (26°, 747 mm).

$C_{14}H_{19}O_4N$	Ber. C 63,4	H 7,2	N 5,3
	Gef. „ 63,3	„ 7,2	„ 5,4

Das Chlorhydrat der Verbindung XXIII schmilzt, aus Benzol umkrystallisiert, bei 120°.

Kocht man den Aminoester kurze Zeit mit einem Überschuß von konz. Salzsäure, so schlägt die blutrote Farbe der Lösung in hellbraun um. Der durch Eindampfen gewonnene Stoff läßt sich aus wenig Alkohol umlösen. Er stellt das Chlorhydrat der p-Amino-benzylmalonsäure vom Schmp. 178° dar.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Ester XXIII: In eine Lösung von 2,65 g Aminoester in 50 ccm etwa 10prozent. Schwefelsäure wird bei Zimmertemperatur eine konz. wäßrige Lösung von 0,7 g Natriumnitrit eingetragen. Beim allmählichen Erwärmen auf 60° setzt starke Stickstoffentwicklung und Abscheidung eines dunklen Öles ein. Dieses wird aus der erkalteten Flüssigkeit mit Äther aufgenommen und der ätherischen Lösung der phenolische Anteil durch Schütteln mit 5—10prozent. Natronlauge entzogen. Nachdem die alkalische Flüssigkeit angesäuert worden ist, äthert man wieder aus und gewinnt ein rotbraunes zähes Produkt, welches durch kurzes Digerieren mit siedendem Benzol in eine pulvrige amorphe Masse übergeht.

Auch die Einwirkung von Amylnitrit auf den Ester XXIII, Isolierung des Diazoniumsalzes und Verkochen desselben mit Wasser führt zu keinem brauchbaren Ergebnis.

p-Amino-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester (XXVI)

13,53 g des Aminoesters XXIII werden in 50 ccm Eisessig gelöst und nach Zugabe von 0,1 g Platindioxyd-Katalysator bei gewöhnlichem Druck hydriert. Nach einer Induktionszeit von 1—2 Stunden beginnt die Wasserstoffaufnahme langsam zu steigen, um im Mittel 100 ccm pro Stunde zu erreichen. Nach 38 Stunden ist die Hydrierung mit einem Verbrauch von 3470 ccm Wasserstoff beendet (ber. 3437 ccm). Der Rückstand, den man durch Eindunsten der Flüssigkeit bei

30—35° im Vakuum gewinnt, enthält den Aminoester XXVI als Acetat. Durch Versetzen mit Natronlauge und mehrmaliges Ausäthern erhält man ein Öl mit Amingeruch, das beim Trocknen im Vakuum über Ätzkali erstarrt. Krystalldrusen von campherähnlicher Konsistenz. Ausbeute: 10,5 g. Schmp. 94°.

4,977 mg Subst.: 11,035 mg CO_2, 4,010 mg H_2O, 0,018 mg Rest. — 3,523 mg Subst.: 0,148 ccm N (23°, 756 mm).

$C_{14}H_{25}O_4N$	Ber. C 62,0	H 9,3	N 5,2
	Gef. „ 60,8	„ 9,0	„ 4,8

Chlorhydrat, Pikrat, Chloroplatinat, Chloroaurat, Hydrazid, Acetylverbindung, 3,4-Dinitrobenzoylverbindung des Esters XXVI sind ölig. Mit Hilfe von Phenyl-isocyanat ist zwar eine gut krystallisierende Substanz erhalten worden, die aus Alkohol umgelöst, bei 206—209° schmilzt, doch sind Analyse und Molekulargewicht weder mit der Zusammensetzung eines Harnstoffderivates ($C_{21}H_{30}O_5N_2$), noch mit derjenigen eines sonstigen einfachen Reaktionsproduktes vereinbar.

4,292 mg Subst.: 10,720 mg CO_2, 2,580 mg H_2O. — 2,397 mg Subst.: 0,214 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{21}H_{30}O_5N_2$	Ber. C 64,6	H 7,2	N 7,2
	Gef. „ 68,1	„ 6,7	„ 10,3

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:

0,0103 g Subst. in 0,1558 g Campher: $\Delta = 12{,}0°$.

$C_{21}H_{30}O_5N_2$ Ber. Mol.-Gew. 390 Gef. 220

Umwandlung des Esters XXVI in das Kondensationsprodukt XXIX: Erhitzt man den Ester vorsichtig im Vakuum, so verwandelt sich das zunächst leicht bewegliche farblose Öl bei einer Badtemperatur von 200° plötzlich unter starkem Schäumen in eine syrupöse farblose Masse, während gleichzeitig Alkohol in die Vorlage destilliert. Der Kolbeninhalt erstarrt beim Erkalten zu einer spröden glasartigen Substanz, die sich zu einem weißen Pulver zerreiben läßt. Dieses löst sich in viel siedendem Benzol und scheidet sich in der Kälte als perlmutterglänzende Masse wieder ab.

4,920 mg Subst.: 11,225 mg CO_2, 3,730 mg H_2O. — 4,485 mg Subst.: 0,218 ccm N (23,5°, 756 mm).

$C_{38}H_{63}O_{10}N_3$	Ber. C 63,2	H 8,8	N 5,8
	Gef. „ 62,2	„ 8,5	„ 5,6

Mol.-Gew.-Bestimmung nach Rast-Carlsohn:
0,0090 g Subst. in 0,1809 g Campher: $\Delta = 2{,}8°$.

$C_{38}H_{63}O_{10}N_3$ Ber. Mol.-Gew. 721,5 Gef. 713

p-Oxy-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester (XXVII)

Man löst 8,4 g des Aminoesters XXVI in 6,2 ccm 5 n-Salzsäure und gibt tropfenweise eine konz. wäßrige Lösung von 4,2 g Natriumnitrit hinzu. Unter starker Erwärmung und Gasentwicklung scheidet sich ein braunes Öl ab. Zur Vervollständigung der Reaktion muß die Mischung mehrere Stunden erhitzt werden. Durch Ausäthern gewinnt man 7,2 g Oxyester, der beim Versuch, ihn im Vakuum zu destillieren, unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie beim Aminoester XXVI geschildert wurden, in eine zähflüssige, nicht destillierbare Masse (XXX) übergeht.

Acetylverbindung, 3,5-Dinitrobenzoat, Carbaminsäureester der Oxyverbindung sind nicht krystallinisch erhalten worden.

Verseifung des Esters XXVII: 0,6064 g Subst. verbrauchten 48,7 ccm n/10-KOH. Ber. 44,6 ccm.

p-Keto-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylester (XXVIII)

Man läßt eine aus 1,3 g Natriumbichromat, 1,7 g konz. Schwefelsäure und 5,7 g Wasser bestehende Beckmannsche Mischung in eine Lösung von 3,45 g des Oxyesters XXVII in 10 g Eisessig eintropfen. Der Ketonester setzt sich allmählich in Form fein verteilter brauner Öltröpfchen ab. Durch Einleiten eines kräftigen Wasserdampfstromes wird die Reaktion zu Ende geführt und hierbei die Essigsäure abgetrieben. Aus der erkalteten Reaktionslösung äthert man das Keton aus. Bei mehrfacher Destillation im Hochvakuum wird die Menge des sich zersetzenden Anteils immer geringer. Der reine Ester ist eine leicht bewegliche, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit ohne charakteristischen Geruch. $Sdp._{0,3}$: 150—167°. Ausbeute: 1,8 g.

4,927 mg Subst.: 11,160 mg CO_2, 3,620 mg H_2O.

$C_{14}H_{22}O_5$	Ber. C 62,2	H 8,2
	Gef. „ 61,8	„ 8,2

Semicarbazon, Phenylhydrazon, 2,4-Dinitro-phenylhydrazon und Oxim des Ketonesters XXVIII sind ölige Substanzen.

Kondensation des p-Keto-hexahydrobenzyl-malonsäure-diäthylesters (XXVIII) zur Verbindung XXXI

Frisch bereitetes gepulvertes Natriumäthylat, das einen Claisenkolben von 30 ccm Inhalt zur Hälfte füllt und das im Hochvakuum auf 150° erhitzt worden ist, wird mit 0,55 g des Ketonesters XXVIII innig vermengt und im Hochvakuum 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Den abdestillierenden Alkohol fängt man in einer mit Kältemischung gekühlten Vorlage auf. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt vorsichtig in verdünnte Schwefelsäure eingetragen und das Reaktionsprodukt ausgeäthert. Es ist ein schwach nach Amylacetat riechender brauner Syrup.

Semicarbazon XXXII: Die rohe Substanz XXXI wird in üblicher Weise mit 2 g Semicarbazid-chlorhydrat und 2 g Kaliumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung angesetzt. Nach einigen Tagen scheidet die klare Flüssigkeit eine gummiartige Haut ab, die man mit Methanol verreibt. Hierdurch wird etwas Kaliumchlorid abgetrennt. Die methylalkoholische Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Benzol ausgezogen. Zusatz von Petroläther zur benzolischen Lösung bewirkt Ausfällung eines Niederschlages, der durch längeres Verreiben mit Petroläther körnig-krystallin wird. Die Umfällung aus benzolischer Lösung wird mehrfach wiederholt. Bei 80° beginnt die Substanz, ohne vorher geschmolzen zu sein, sich zu zersetzen.

4,739 mg Subst.: 10,400 mg CO_2, 1,240 mg H_2O. — 2,207 mg Subst.: 0,165 ccm N (23°, 752 mm).

$C_{25}H_{15}O_9N_3$	Ber. C 60,0	H 3,0	N 8,4
	Gef. „ 59,9	„ 2,9	„ 8,5

Über γ-Trimethylentrisulfid-Perchlorat

Von **O. Hinsberg**

(Eingegangen am 17. Juli 1933)

Das Trimethylentrisulfid vom Schmp. 216° (I) geht ähnlich wie die bisher untersuchten einfacheren Sulfide, Phenylsulfid, Benzylsulfid und Butylsulfid[1]) durch Erwärmen mit dem Dihydrat der Überchlorsäure in das Perchlorat eines basischen Sulfids über, das in diesem Falle die Zusammensetzung $(C_3H_6S_3)_3(HClO_4)_2$ hat und bei 138° u. Zers. schmilzt. Mit Natriumpikrat wird daraus ein Pikrat $C_3H_6S_3$, $C_6H_3N_3O_7$, H_2O (Zersp. 134°) erhalten.

Dieses Perchlorat zeigt alle Eigenschaften eines echten Salzes; es setzt sich in kalter wäßriger Lösung sofort und vollständig mit Natriumpikrat um, ebenso mit Jodkalium; in Methanollösung wird die völlige Umsetzung mit dem letztgenannten Salz allerdings erst nach 15 Minuten langem Erwärmen erreicht, da das Perchlorat in diesem Lösungsmittel offenbar nur schwach ionisiert ist. Auch die Molekulargewichtsbestimmung in wäßriger Lösung zeigt einen starken Zerfall in Ionen an.

Daß der basische Bestandteil des Perchlorats mit der Ausgangsverbindung vom Schmp. 216° noch in naher Beziehung steht, wird durch die Oxydation mit H_2O_2 bewiesen. Wird das Perchlorat in Eisessiglösung unter Zusatz vom gleichen Volumen Essigsäureanhydrid mit H_2O_2 (30 %) im Überschuß erwärmt, so entstehen neben einer Sauerstoff-ärmeren Verbindung reichliche Mengen des Sulfons $C_3H_6S_3O_6$ (II), das

[1]) Ber. **62**, 127, 2166 (1929); **64**, 2500 (1931).

Baumann und Camps durch Oxydation des Trisulfids vom Schmp. 216° mit Kaliumpermanganat darstellten.[1])

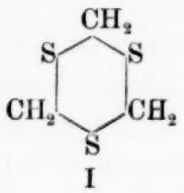
Durch nochmaliges Erwärmen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und H_2O_2 oder durch Behandeln mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure wird das Gemisch völlig in das Baumannsche Sulfon übergeführt.

Nach den bisherigen Erfahrungen verläuft die Oxydation von organischen Sulfiden zu Sulfonen vermittelst H_2O_2 stets in einfacher Weise ohne Nebenreaktionen unter Addition von O_2 an die S-Atome des Sulfids.

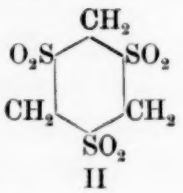
Es liegt kein Grund vor anzunehmen, daß die eben geschilderte Reaktion eine Ausnahme von dieser Regel macht.

Da das Baumannsche Sulfon die Struktur II hat, darf man also schließen, daß dem basischen Sulfid, aus welchem es entstand, die Struktur I zukommt, daß es demnach mit dem Trisulfid vom Schmp. 216° strukturidentisch ist.

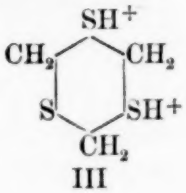
Wir sind gezwungen, die Tatsache der Verschiedenheit der beiden Verbindungen durch das Vorliegen von S-Isomerie zu erklären, da die Möglichkeiten der Kohlenstoffisomerie (Optische Isomerie, cis-trans-Isomerie) hierzu nicht ausreichen.[2])



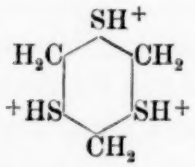
I

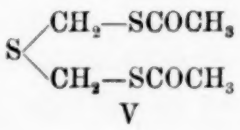


II



III

IV 



V

Gegen alles Erwarten hat sich dieses neue Isomere des altbekannten Trisulfids vom Schmp. 216° als äußerst labil erwiesen; die Verbindung scheint nur als Kation (III oder IV) existenzfähig zu sein. Folgende Versuche sind bisher hierüber angestellt worden.

Die Auflösung des Perchlorats in kaltem Wasser reagiert neutral und gibt mit Bleiacetat–Natriumacetat keine Mercaptan-

[1]) Ber. **23**, 70 (1890).

[2]) Vgl. die Ausführungen Ber. **62**, 129 (1929).

reaktion; nach dreiminutigem Sieden zeigt sie stark saure Reaktion und nach dem Zusatz von Natriumacetat und Bleiacetat kräftige Gelbfärbung. Es hat demnach eine Sprengung des Ringes $C_3H_6S_3$ unter Aufnahme von Wasser stattgefunden. Die Reaktion verläuft komplex, denn unter den Reaktionsprodukten, die noch nicht eingehend untersucht worden sind, kann Methylmercaptan, kenntlich an seiner Leichtflüchtigkeit, seinem charakteristischen Geruch und seinem Verhalten gegen Bleiacetat, nachgewiesen werden.

Erwärmt man das Perchlorat mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während 10 Minuten zum Sieden, so wird es in eine Verbindung vom Schmp. 37° übergeführt, der sehr wahrscheinlich die Formel V zukommt. Auch hier hat demnach eine Ringöffnung unter Acetylierung und gleichzeitiger Abspaltung von CH_2O stattgefunden. Versetzt man eine wäßrige Lösung des Perchlorats unter schwachem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Ammoniak, so erhält man amorphe leicht veränderliche Niederschläge. Sie sind als Zersetzungsprodukte der hypothetischen Verbindung $C_3H_6S_3$ oder deren Hydrat aufzufassen, denn sie geben bei der Oxydation mit Hydroperoxyd oder Kaliumpermanganat kein Baumannsches Sulfon, sondern neben Schwefelsäure nur in Wasser leicht lösliche Sulfone.

Etwas bessere Resultate erhält man, wenn man das Perchlorat mit alkoholischer Kalilauge kurz zum Sieden erwärmt; es entsteht neben anderen amorphen Produkten eine gut krystallisierte Verbindung vom Schmp. 93°. Aber auch diese steht zu dem Ausgangsmaterial nicht mehr in naher Beziehung, wie sich aus der Nichtüberführbarkeit in das Baumannsche Sulfon ergibt.

Zusammenfassend läßt sich etwa folgendes bemerken. Bei der Behandlung mit Überchlorsäure in der Wärme wird das stabile nicht basische Trimethylentrisulfid vom Schmp. 216° durch Isomerisierung in ein neues basisches nur in Salzform beständiges Sulfid umgewandelt, wobei anscheinend alle drei im Molekül vorhandenen Gruppen $CH_2.S.CH_2$ aus der neutralen α-Form in die basische β-Form übergehen. Da die basischen Sulfide nach den bisherigen Erfahrungen[1]) energiereicher wie

[1]) Vgl. Ber. **64**, 2501 (1931).

die neutralen Sulfide sind, wäre die Labilität des basischen Trisulfids auf die — gegenüber den einfachen basischen Sulfiden R.S.R — etwa verdreifachte Energieaufnahme zurückzuführen.

Es sind nach dem Ausgeführten gegenwärtig drei Formen des Trimethylentrisulfids bekannt.

α-Form . . .	Schmp. 216°;
β-Form . . .	Schmp. 247°;
γ-Form . . .	Zersp. des Perchlorat 138°.

Beschreibung der Versuche

Perchlorat des γ-Trimethylentrisulfids, $(C_6H_3S_3)_3(HClO_4)_2$

25 g Trimethylentrisulfid vom Schmp. 216° werden zusammen mit 70 ccm $HClO_4$ (70 prozent.) unter Umschütteln während 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Sodann wird unter Abtrennung des in Klumpen abgeschiedenen Schwefels in das mehrfache Volumen Wasser gegossen. Das sich alsbald abscheidende rohe Perchlorat läßt sich durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Aceton oder durch öfteres Umlösen aus verdünnter Überchlorsäure (1 Vol. Säure auf 3 Vol. Wasser) leicht rein erhalten.[1])

Man erhält farblose Prismen vom Zersp. 138°, die ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in warmem Methanol, kaum löslich in Benzol sind. Die Ausbeute an reinem Perchlorat beträgt 12 g, das sind nur 32% d. Th.; dem entsprechend finden sich in der Reaktionsflüssigkeit reichliche Mengen von Nebenprodukten, vor allem 6 g Schwefel, der einer totalen Zersetzung des Trisulfids entstammt.

I. 4,21 mg Subst. (aus Aceton krystallisiert, über H_2SO_4 getrocknet): 2,71 mg CO_2 und 1,4 mg H_2O). — 0,1164 g Subst. (aus Aceton krystallisiert): in Methanollösung mit JK gefällt 0,0534 g $KClO_4$.

II. 4,06 mg Subst. (aus verdünnter $HClO_4$ krystallisiert, über H_2SO_4 getrocknet): 2,51 mg CO_2 und 1,3 mg H_2O. — 3,96 mg Subst.: 2,46 mg CO_2 und 1,38 mg H_2O. — 0,1279 g Subst.: 0,056 g $KClO_4$. — 0,1485 g Subst. in 15 g H_2O gelöst: $\Delta = 0{,}1°$.

---

[1]) Durch Krystallisieren aus Methanol läßt sich eine im Rohprodukt vorhandene Verunreinigung nur schwer entfernen.

	Ber. für $(C_3H_6S_3)_3(HClO_4)_2$	Gef.[1]) I	II	
C	17,55	17,51	16,86	16,98
H	3,25	3,72	3,55	3,87
$HClO_4$	32,69	33,29	31,75	—
Mol.-Gew.	615	—	183	—

γ-Trimethylentrisulfid–Pikrat, $C_3H_6S_3$, $C_6H_3O_7N_3$, H_2O

Man kann, wie in der Einleitung erwähnt, das Pikrat durch Zusammenbringen kalter wäßriger Lösungen von Natriumpikrat und Trimethylentrisulfid–Perchlorat darstellen. Bequemer ist folgendes Verfahren: 5 g Perchlorat in heißem Methanol gelöst, werden in eine warme Auflösung von 7 g Natriumperchlorat eingegossen. Man erhitzt kurz zum Sieden, filtriert heiß und krystallisiert den Filterrückstand aus Methanol um. Die gelb gefärbten Nadeln des Pikrats zersetzen sich bei 134°, sie sind mäßig löslich in heißem Wasser und Methanol, schwer löslich in Benzol. Durch Behandeln mit H_2O_2 in Eisessig–Essigsäureanhydrid werden sie, ähnlich wie das Perchlorat in das Baumannsche Sulfon übergeführt.

20,2 mg Subst.: 36,67 mg $BaSO_4$.

$C_9H_9O_7N_3S_3$, H_2O Ber. S 24,94 Gef. S 24,94

Überführung des Perchlorats in das Baumannsche Sulfon (II)

2 g Perchlorat werden im Kölbchen mit 8 ccm H_2O_2 (30%), 10 ccm Eisessig und 10 ccm Essigsäure Anhydrid übergossen. Man erwärmt 15 Stunden auf dem Wasserbad und wäscht das abgeschiedene farblose Pulver mit Wasser aus. Es zeigt im wesentlichen die Eigenschaften des Baumannschen Sulfons, gibt aber beim Kochen mit Natronlauge eine schwache Gelbfärbung, die auf das Vorhandensein kleiner Mengen des Pentoxyds $C_3H_6S_3O_5$ schließen läßt.[2]) Man erwärmt es daher noch-

[1]) Die aus verdünnter $HClO_4$ krystallisierte Substanz scheint nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch etwa $^1/_4$ Mol. Krystallwasser zurückzuhalten.

[2]) Dies. Journ. [2] 89, 547 (1914). Das Pentoxyd wurde durch Behandeln des Trisulfids vom Schmp. 216° mit H_2O_2 und Eisessig dargestellt. Wie ein Versuch ergeben hat, läßt es sich durch weitere Oxydation mit einer Mischung von H_2O_2 (30%) Eisessig und Essigsäureanhydrid in das Baumannsche Sulfon überführen.

mals 10 Stunden mit der angegebenen Mischung oder man behandelt es nach der von Baumann und Camps gegebenen Vorschrift mit Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure.[1]) Die Gelbfärbung mit warmer Natronlauge ist nach dieser zweiten oxydativen Behandlung verschwunden; zur völligen Reinigung wird nun durch Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung das schwerlösliche Kaliumsalz hergestellt, welches nach dem Ausfällen seiner heißen wäßrigen Lösung mit Salzsäure das dem Perchlorat entsprechende Sulfon als farbloses krystallinisches Pulver abscheidet (Ausbeute 1,8 g). Seine Identität mit dem Baumannschen Sulfon ergibt sich aus der völligen Übereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften.

20,82 mg Subst. (bei 100° getrocknet): 62,85 mg $BaSO_4$. — 3,26 mg Subst.: 1,86 mg CO_2 und 0,84 mg H_2O.

$C_3H_6S_3O_6$	Ber. C 15,38	H 2,57	S 41,03
	Gef. „ 15,56	„ 2,88	„ 41,48

Diacetyl-dimercapto-dimethylsulfid V

5 g Perchlorat und 5 g wasserfreies Natriumacetat werden in Eisessig- oder Essigsäureanhydridlösung 6 Minuten zum Sieden erhitzt. Dann wird abgekühlt, mit Wasser versetzt und mit einer Mischung von Benzol und Petroläther (1:2) ausgeschüttelt. Der nach dem Abtreiben des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird bei Raumtemperatur viermal mit Petroläther extrahiert. Nach dem Verdunsten bleiben farblose Blättchen zurück, die auf einer Tonplatte von etwas anhaftendem Öl befreit und dann aus Petroläther oder verdünntem Methanol mehrfach umkrystallisiert werden. Die eigenartig riechenden Krystalle schmelzen bei 37°; sie sind leicht löslich in Benzol, Alkohol und Petroläther, kaum in Wasser. Die Verbindung gibt in Methanollösung mit Bleiacetat versetzt keine Mercaptanreaktion. Kocht man sie aber kurz mit methylalkoholischer Kalilauge und fügt dann Essigsäure und Bleiacetat hinzu, so fällt ein gelber Niederschlag aus. Dem hierdurch nachgewiesenen Mercaptan kommt wahrscheinlich die Formel $HSCH_2—SCH_2SH$ zu. Durch 8stündiges

[1]) Ber. 23, 70 (1890).

Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad wird die Verbindung nicht geändert. Die Oxydation mit H_2O_2 und Eisessig bei Wasserbadtemperatur führt zu einer in Wasser leicht löslichen Verbindung, wahrscheinlich einer Sulfosäure.

4,11 mg Subst. (aus Methanol krystallisiert, im Exsiccator getrocknet): 5,11 mg CO_2, 2,11 mg H_2O. — 20 mg Subst.: 68,19 mg $BaSO_4$. — 0,0243 g Subst. in 0,1663 g Campher gelöst, $\Delta = 25{,}5$.

$C_6H_{10}O_2S_3$	Ber.	C 34,29	H 4,77	S 45,71	Mol.-Gew. 210
	Gef.[1])	„ 33,89	„ 5,70	„ 45,72	„ 229

Verhalten des Perchlorats gegen methylalkoholisches Kali. Verbindung vom Schmp. 93°

6 g Perchlorat werden in Methanol warm gelöst, mit methylalkoholischer Kalilauge (entsprechend 4 g KOH) versetzt. Man erwärmt kurz zum Sieden, wobei sich $KClO_4$ abscheidet. Nach dem Erkalten wird durch Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser das Reaktionsprodukt ausgefällt. Der Niederschlag ergibt nach dem Auswaschen mit Wasser, Trocknen und mehrfachem Krystallisieren aus Methanol und Eisessig farblose Blättchen vom Schmp. 93°, die mäßig in Alkohol, ziemlich leichtlöslich in Benzol und Eisessig sind.

Die Verbindung ist recht beständig; sie wird durch Essigsäureanhydrid auch in der Wärme nicht verändert, ebensowenig durch Behandeln mit Zinkstaub, Essigsäure und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur. Aus den alkoholischen Mutterlaugen der Verbindung krystallisiert ein zweites leichter lösliches Produkt aus, das bei ungefähr 50° schmilzt.

Die gut krystallisierende Verbindung vom Schmp. 93° soll noch eingehender untersucht werden.

---

[1]) Die Analysenzahlen lassen die Wahl zwischen den Formeln $C_6H_{10}O_2S_3$ und $C_6H_{12}O_2S_3$; wobei die erstere den Vorzug verdient, da sie eine einfache Deutung des Reaktionsverlaufs zuläßt.

Freiburg i. Br., im Juli 1933.

Über das Trimethylentrisulfid vom Schmp. 247°

Von **O. Hinsberg**

(Eingegangen am 17. Juli 1933)

In einer vor einiger Zeit erschienenen kleinen Abhandlung[1]) behaupten Chattaway und Kellett, das Trimethylentrisulfid (Trithian) vom Schmp. 247° habe nicht die durch seinen Namen angezeigte Zusammensetzung $C_3H_6S_3$; es sei vielmehr eine wasserstoffreichere Verbindung.

Als Beweis für diese Annahme führen die Autoren an, das Trisulfid vom Schmp. 216° werde durch hydrierende Agentien, wie JH und $SnCl_2$ in der Verbindung vom Schmp. 247° übergeführt.

Diese Beweisführung ist ohne Zweifel nicht als ausreichend zu betrachten.

Die Umwandlung des niedriger schmelzenden Trisulfids in das anscheinend schwach basische vom Schmp. 247° durch schwache Säuren wie JH und H_2SnCl_4 kann auf reine Säurewirkung zurückgeführt werden. Andererseits zeigt sich das Trisulfid vom Schmp. 216° gegen einige Reduktionsmittel resistent. So konnte Verfasser feststellen, daß weder Natriumhydrosulfit noch Zinkstaub, Eisessig und Salzsäure auf das genannte Sulfid verändernd einwirken. Die Analyse des Trisulfids vom Schmelzpunkt 247°, welche seinerzeit veröffentlicht wurde[2]), stimmt gut für die Formel $C_3H_6S_3$ (Ber. C 26,09 H 4,35 Gef. C 26,35 H 4,46).

Hier liegt der schwächste Punkt der Beweisführung von Chattaway und Kellett. Sie bringen keinen analytischen Beweis für den höheren H-Gehalt der eben genannten Verbindung, und solange dieser nicht erbracht ist, darf wohl die Auffassung des Verfassers, die Verbindung vom Schmp. 247° sei eine S-isomere Form des Trimethylentrisulfids vom Schmelzpunkt 216°, als unerschüttert gelten.

---

[1]) Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 2187 (1931).

[2]) Dies. Journ. [2] **88**, 50 (1913).

Freiberg i. Br., im Juli 1933.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Arti-Aktiengesellschaft, Wuppertal-Barmen

Die Konstitution der Reaktionsprodukte von Benzo- und Naphthochinon mit Verbindungen, welche eine von zwei negativen Gruppen benachbarte Methylengruppe enthalten

Von **W. Kesting**

(Eingegangen am 18. Juli 1933)

Vor einigen Jahren wurde von mir eine reaktionskinetisch bemerkenswerte Farbreaktion von Malonitril mit Chinonen beschrieben.[1]) Dabei wurde die Ansicht vertreten, daß die Reaktion in ihrer ersten Phase der Sonnschen Reaktion von Malonitril mit Phloroglucin analog sei und die Farbigkeit mit innerer Komplexbildung erklärt. Diese Ansicht kann nicht mehr aufrecht erhalten werden, nachdem inzwischen festgestellt worden ist, daß die Reaktion einen Spezialfall einer allgemein gültigen Reaktion darstellt von Benzo- und Naphthochinon auf Verbindungen, welche eine Methylengruppe enthalten, die von zwei negativen Gruppen benachbart ist. Sie tritt z. B. auch ein, wenn an Stelle von Malonitril eine entsprechende CN-freie Verbindung, wie Acetessigester, zu der Reaktion verwandt wird.[2]) Bei Erwägung anderer Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes hat sich ergeben, daß alle Eigentümlichkeiten der Reaktion einheitlich erklärt werden können, wenn man die Reaktion auffaßt als Bildung eines heteropolaren Farbkomplexes, und zwar eines Acisalzes im Sinne von Burawoy.[3]) Diese Anschauung soll im folgenden entwickelt werden.

---

[1]) Ztschr. angew. Chem. **41**, 358, 745 (1928).
[2]) Ber. **62**, 1422 (1929).
[3]) Ber. **63**, 3155 (1930); **64**, 472 (1931); **64**, 463 (1931).

Malonitril läßt sich auffassen als homöopolarer Komplex, in dem das Zentralatom C koordinativ gesättigt ist durch die angelagerten beiden CN-Gruppen und die beiden H-Atome:

$$\begin{bmatrix} H. \\ H. \end{bmatrix} C \begin{matrix} .CN \\ .CN \end{bmatrix}$$

Bei der Reaktion mit Naphthochinon tritt nun 1 Mol. des Chinons in diesen Komplex ein, wofür ein H-Atom in die zweite Sphäre rückt und ionogen wird. Damit ist aus dem homöopolaren ein heteropolarer Komplex geworden. Wie das Experiment zeigt, erfolgt dieser Vorgang nur, wenn Ammoniak (oder auch ein Amin, Pyridin, Wasser oder Alkohol) zugegen ist, von dem ein Molekül an den heteropolaren Komplex angelagert wird. Diese Anlagerung findet offenbar an das ionogen gewordene, koordinativ einwertige H-Atom statt, so daß in unserm farbigen Reaktionsprodukt der folgende heteropolare Komplex anzunehmen ist:

$$[H.NH_3]^{\cdot} \left[\begin{matrix} H. \\ C_{10}H_6O_2. \end{matrix} C \begin{matrix} .CN \\ .CN \end{matrix} \right]'$$

Diese Formel macht es ohne weitere Erklärung verständlich, warum bei der Reaktion ganz verschiedene Agentien den gleichen Reaktionsverlauf bewirken und in den farbigen Reaktionsprodukten gegeneinander austauschbar sind, ohne daß wesentliche Veränderungen in den Eigenschaften dieser Produkte bemerkbar werden. Sie erklärt auch, warum das Reaktionsprodukt zur Bildung von Metallsalzen befähigt ist:

$$Ag^{\cdot} \left[\begin{matrix} H. \\ C_{10}H_6O_2. \end{matrix} C \begin{matrix} .CN \\ .CN \end{matrix} \right]'$$

Wenn man Benzochinon an Stelle von Naphthochinon zu der Reaktion verwendet, so können, wie inzwischen noch festgestellt worden ist, je nach den Versuchsbedingungen ein oder auch 2 Mol. Chinon in den Komplex eintreten, wofür im letzteren Falle noch ein zweites Molekül Ammoniak oder Alkohol usw. angelagert wird:

$$[H.NH_3]_2 \left[\begin{matrix} C_6H_4O_2 \cdot \\ C_6H_4O_2. \end{matrix} C \begin{matrix} .CN \\ .CN \end{matrix} \right]''$$

Auch der Grund für dieses verschiedene Verhalten der beiden Chinone ist einleuchtend. Infolge der stärkeren Raum- und Valenzbeanspruchung beim Naphthochinon ist die Möglichkeit

der Einlagerung eines zweiten Moleküls an das zentrale C-Atom offenbar nicht mehr gegeben.

Die tiefe Farbigkeit der Reaktionsprodukte erklärt sich damit, daß der anionische Teil des Komplexes in den beiden CN-Gruppen und in den eingelagerten Chinonmolekülen Chromophore enthält, die wegen ihrer stark selektiven Absorption tiefe Farbigkeit bewirken. Die beiden CN-Gruppen haben offenbar Radikalcharakter, bilden also R-Chromophore. Ob die Chinone, die an sich in den Carbonylgruppen ebenfalls R-Chromophore enthalten, in dem Komplex als solche weiter bestehen, oder ob sich in dem Komplex durch die Anlagerung an das zentrale C-Atom ein neues, stark absorbierendes konjugiertes System ausbildet, wird sich vermutlich an den Absorptionsbanden auf Grund der von Burawoy angegebenen Unterscheidungsmerkmale feststellen lassen. Leider stand mir eine Apparatur zur Ausführung spektralanalytischer Untersuchungen nicht zur Verfügung. Da die heteropolaren Komplexe ihre selektive Absorption dem anionischen Teil des Komplexes verdanken, so liegen jedenfalls Acisalze vor.

Die entwickelte Anschauung von der Konstitution der farbigen Reaktionsprodukte aus Malonitril, Chinon und Ammoniak läßt sich ohne Schwierigkeit auf den Fall übertragen, in dem an Stelle von Malonitril andere Verbindungen mit einer von zwei negativen Gruppen eingeschlossenen Methylengruppe an der Reaktion beteiligt sind. Bei Acetessigester würde dem farbigen Komplex z. B. die folgende Formel entsprechen:

$$[H.NH_3]^{\cdot}\left[\begin{matrix} & H. & \\ C_{10}H_6O_2. & C & .COCH_3 \\ & & .COOC_2H_5 \end{matrix}\right]'$$

Auch für die früher beschriebene auffällige Erscheinung, daß die Reaktion in wäßriger und alkoholischer Lösung erst dann einsetzt, wenn der p_H-Wert der Lösung eine bestimmte Größe überschritten hat, läßt sich nunmehr eine anschauliche Erklärung geben. Zu der Einlagerung eines Chinonmoleküls in den Komplex wird es nur dann kommen, wenn die elektrischen Ladungsverhältnisse genügend günstig sind für die Verdrängung eines H-Atoms aus der ersten Sphäre des neutralen Komplexes und seine Überführung in den ionogenen Zustand. Diese Bedingung ist offenbar nicht erfüllt, wenn die

Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung groß ist, denn dann wirken die H-Ionen der Lösung der Ionisierung des H-Atoms entgegen. Sie kommt erst zustande, wenn die Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung genügend klein wird. Die Verdrängbarkeit des H-Atoms aus der ersten Sphäre wird im übrigen nicht nur von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der Lösung abhängen, sondern auch davon, ob die H-Atome fest oder nur lose in der ersten Sphäre gebunden sind. Diese Bindungsfestigkeit ist durch die andern am Zentralatom haftenden Liganden bestimmt. Sie ist z. B. beim Acetessigester mit CO-Gruppen enthaltenden Liganden größer als beim Malonitril mit seinen beiden CN-Liganden. Hieraus erklärt es sich, warum Acetessigester und Malonsäureester einen größeren p_H-Wert für den Beginn der Reaktion erfordern als Malonitril und Cyanessigester.

Wie früher schon mitgeteilt wurde, läßt sich in dem heteropolaren Komplex Ammoniak auch reversibel durch Säuren ersetzen. Eine besonders auffällige Erscheinung beim Eintritt von Säure in den Komplex ist neben dem Farbenumschlag, daß dieser wasserunlöslich und ätherlöslich wird. Hieraus kann man jedenfalls schließen, daß eine normale Salzbildung nicht stattfindet. Ob die Säure undissoziiert an Stelle von Ammoniak als Neutralteil in den kationischen Teil des Komplexes eintritt, oder ob eine andere Umlagerung erfolgt, muß vorläufig unentschieden bleiben.

Experimentelles

Im folgenden werden einige Ergänzungen zu den früher bereits mitgeteilten Ergebnissen geliefert.

Die Kondensationsprodukte von Malonitril mit Benzochinon sind viel weniger beständig als die mit α-Naphthochinon. Sie erleiden schnell eine weitere Umwandlung, wenn man zu lange Ammoniak in das ätherische Lösungsgemisch leitet. Das zeigt sich an der dann verringerten Wasserlöslichkeit des Reaktionsproduktes und an der veränderten Farbe seiner Lösung, ferner auch an seiner prozentualen Zusammensetzung. Auch bei längerem Aufbewahren finden solche Veränderungen statt. Diese labile Beschaffenheit der Benzochinonprodukte erschwert ihre Reindarstellung. Ihre Säureumwand-

lungsprodukte lassen sich analysenrein überhaupt nicht abscheiden, aus den ätherischen Lösungen hinterbleiben nur mehr oder weniger stark verharzte Produkte, weshalb man sich bei ihnen auf den qualitativen Säurenachweis beschränken muß.

1. In eine ätherische Lösung, die Malonitril und Benzochinon in ungefähr molekularem Verhältnis, und zwar mit einem geringen Überschuß an Malonitril, enthält, wird kurze Zeit trocknes Ammoniak eingeleitet. Es fällt ein rotbraunes Reaktionsprodukt aus. Mit dem Einleiten von Ammoniak hört man auf, sobald sich der Niederschlag gebildet hat. Der Niederschlag wird auf der Nutsche gründlich mit Äther ausgewaschen und dann analysiert. Umkrystallisieren läßt sich das Reaktionsprodukt wegen seiner starken Neigung zur Verharzung nicht. Die Substanz ist in frischem Zustand fast ziegelrot, sie dunkelt an der Luft nach und ist später fast schwarz. Die frische Substanz reizt stark zum Nießen. In Wasser löst sie sich mit rotbrauner Farbe. Beim Ansäuern schlägt die Farbe der wäßrigen Lösung augenblicklich nach Grün um und das Säureadditionsprodukt fällt als grüner, in Äther leicht löslicher Niederschlag aus. Durch Ausschütteln mit neutralem oder schwach alkalischem Wasser geht die Substanz aus der ätherischen Lösung mit rotbrauner Farbe wieder in das Wasser in Lösung.

7,290, 18,320 mg Subst.: 14,900, 37,020 mg CO_2, 3,368, 6,440 mg H_2O.[1]) — 2,828, 5,707 mg Subst.: 0,564, 1,112 ccm N (21, 21°, 741, 744 mm).

1 Malonitril + 1 Benzochinon + 1 Ammoniak

Ber.	C 56,56	H 4,75	N 21,99
Gef.	„ 55,76, 55,13	„ 5,17, 3,93	„ 22,57, 22,15

2. In die ätherische Lösung, welche Malonitril und Benzochinon im molekularen Verhältnis 1:2 (es kann auch ein größerer Überschuß von Benzochinon angewandt werden) enthält, wird kurze Zeit ein schwacher Strom von Ammoniak eingeleitet. Es fällt ein blauschwarzes Reaktionsprodukt aus. Der Niederschlag, der sich gleichfalls nicht umkrystallisieren läßt, wird nach gründlichem Auswaschen mit Äther analysiert.

[1]) Die zweite Bestimmung wurde vom Laboratorium Dr. H. Weil, München, ausgeführt.

7,415, 15,420 mg Subst.: 15,564, 31,740 mg CO_2, 3,332, 5,500 mg H_2O.[1]) — 2,998, 3,096 mg Subst.: 0,471, 0,480 ccm N (20, 19°, 746, 746 mm).

1 Malonitril + 2 Benzochinon + 2 Ammoniak

Ber.	C 56,96	H 5,10	N 17,73
Gef.	„ 57,26, 56,16	„ 5,03, 4,01	„ 17,96, 17,79

Dieses Reaktionsprodukt löst sich mit grüner Farbe in Wasser. Die Lösung ist sehr wenig beständig, sie bräunt sich schon nach kurzer Zeit. Wenn man die grüne wäßrige Lösung ansäuert, so bildet sich das Säureadditionsprodukt in Form eines roten Niederschlages, der von Äther leicht mit schön leuchtend roter Farbe aufgenommen wird. Schüttelt man die ätherische Lösung mit Wasser durch, so geht diese Substanz nicht wieder mit der ursprünglichen grünen Farbe in das Wasser in Lösung zurück, sondern nun mit der für die in Frage stehende Gruppenreaktion eigentlich typischen, grünstichig blauen Farbe, wie man sie nach nur vorübergehend auftretender Grünfärbung auch stets beobachtet, wenn man die Reaktion in alkoholischer oder wäßriger Lösung vor sich gehen läßt. Welche Vorgänge diese Farbveränderung verursachen, konnte nicht restlos aufgeklärt werden, da es nicht gelingt, den labilen Farbkörper unverändert aus der Lösung abzuscheiden.

Bei Substanzen, in denen, wie bei Acetessigester die Methylengruppe an Stelle von CN-Gruppen von CO-Gruppen eingeschlossen ist, lassen sich die Farbkörper in der beschriebenen Weise durch Einleiten von trocknem Ammoniak in das ätherische Lösungsgemisch nicht darstellen. Auch aus der alkoholischen oder wäßrigen Lösung lassen sich die farbigen Produkte nicht ohne Zersetzung abscheiden. Bei den charakteristischen Erscheinungen des Reaktionsverlaufes in diesen Lösungsmitteln steht es aber außer Zweifel, daß eine analoge Reaktion erfolgt.

[1]) a. a. O.

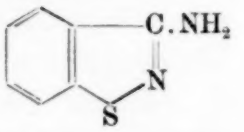
Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg

Über „Bis-3,3′-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid"

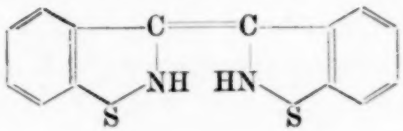
Von **R. Stollé** und **M. Merkle**

(Eingegangen am 1. August 1933)

Bei der Wiederholung des Versuches von W. Badstübner[1]), der bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf die salzsaure Lösung des Amino-3-benz(i)thiazols-1,2

I 

bei 151° schmelzende Nädelchen und Blättchen erhalten hatte, wurde Bis-3,3′-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid

II 

gewonnen.[2])

Der Körper unterscheidet sich von dem, von A. Reissert[3]) beschriebenen 3,3′-Bis-α,β-benz(i)thiazolyl, dessen Schmelzpunkt bei 100° liegt, durch den Mehrgehalt von 2 Wasserstoffatomen.

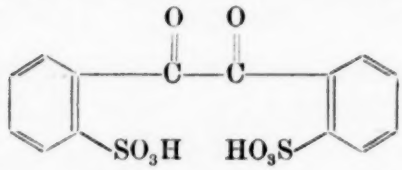
Wir möchten aber doch annehmen, daß die Körper gleich sind; leider stand kein Vergleichspräparat zur Verfügung. Die Löslichkeit nur in starkem Alkali und die Bildung eines Silber-

[1]) R. Stollé, Ber. **58**, 2095 (1928); W. Badstübner, Inaug.-Diss. Heidelberg, 1928.

[2]) Pseudosaccharinamid liefert bei der Einwirkung von salpetriger Säure in quantitativer Ausbeute Saccharin.

[3]) Ber. **61**, 1681 (1928).

salzes stehen mit der angenommenen Formel in Einklang. Bei der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wurde Orthosulfobenzoesäure erhalten, mit roter rauchender Salpetersäure in der Kälte ein Körper, vielleicht von der Formel

III 

der noch eingehender untersucht werden muß.

Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 (I)

entsteht aus dem Carbonsäureamid durch Hofmannschen Abbau in sehr viel besserer Ausbeute als nach der von R. Stollé[1]) zuerst verwandten Methode durch Abbau nach Curtius.

7 g (40 MM.) Benz(i)thiazol-1,2-carbonsäureamid-3 wurden mit einer Lösung von 6,4 g (40 MM.) Brom in 150 ccm einer 7,5 prozent. Kalilauge unter Schütteln versetzt. Das Gemisch wurde 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, dann heiß von dem abgeschiedenen Öl getrennt. Das Filtrat schied beim Erkalten Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 ab und wurde nach Abtrennung desselben mit dem beim Stehen erstarrten öligen Rückstand nochmals 1 Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Die wieder heiß filtrierte Lösung schied weitere Mengen der Aminoverbindung ab. Gesamtausbeute 4 g (29 MM.). Durch Ansäuern des Filtrats wurden 1,2 g (7 MM.) Benz(i)thiazol-1,2-carbonsäure-3 gewonnen.

Einwirkung von Salpetriger Säure auf Amino-3-benz(i)thiazol-1,2 (I)

In eine Lösung von 9,5 g (70 MM.) Amino-3-benz(i)-thiazol-1,2 in 200 ccm etwa 25 prozent. Schwefelsäure wurde unter Rühren und Eiskühlung eine gesättigte Lösung von 4,9 g (70 MM.) Natriumnitrit in Wasser getropft. Der gelbliche Niederschlag = A wurde abgesaugt und gut mit Wasser gewaschen. Ausbeute 10,5 g.

10 g von A wurden mit 20 g Soda in Wasser 6 Stunden geschüttelt. Der ungelöste Anteil (3,7 g) = B wurde nach Absaugen, Waschen und Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert.

[1]) Ber. 58, 2096 (1925).

Farblose Nädelchen vom Schmp. 104° (Bis-3,3′-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid II).

2,568 mg Subst.: 0,237 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{10}N_2S_2$ Ber. N 10,30 Gef. N 10,2

Nicht in Wasser, mäßig in Äther, leicht in heißem, wenig in kaltem Alkohol löslich. Löslich in Natronlauge, nicht in Soda und Ammoniak. Die alkoholische Lösung gibt mit alkoholischer Sublimatlösung keinen Niederschlag, dagegen mit alkoholischer Silbernitratlösung das unlösliche Silbersalz.

Der beim Ansäuern des sodaalkalischen Filtrats von B entstandene Niederschlag wurde als Dithiosalicylsäure festgestellt, während aus dem stark eingeengten Filtrat noch das saure Ammonsalz der O-Sulfobenzoesäure herausgearbeitet werden konnte.

Das gleiche Körpergemisch wurde bei der Einwirkung von gasförmiger salpetriger Säure auf Aminobenzthiazol in saurer Lösung gewonnen.

Silbersalz des Bis-3,3′-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrids (II)

Eine alkoholische Lösung des letzteren wurde mit einer 1prozent. alkoholischen Silbernitratlösung und alkoholischem Ammoniak gut durchgeschüttelt. Der gelbliche Niederschlag stellt, mit alkoholischer Silbernitratlösung und alkoholischem Ammoniak gewaschen und getrocknet, das reine Silbersalz dar.

3,815 mg Subst.: 4,910 mg CO_2, 0,725 mg H_2O. — 0,2049 g Subst.: 10,6 ccm N (18°, 762 mm). — 0,1814 g Subst.: 0,0804 g Ag.

$C_{14}H_8N_2S_2Ag_2$	Ber. C 34,72	H 1,66	N 5,79	Ag 44,58
	Gef. „ 35,11	„ 2,13	„ 5,96	„ 44,33

Unlöslich in alkoholischem Ammoniak.

Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Bis-3,3′-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid (II)

Einige Gramm des Isothiazolabkömmlings (I) wurden allmählich unter Umrühren mit der 8fachen Menge rauchender Salpetersäure versetzt und nach beendigter Gasentwicklung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Der dunkelgelbe

Rückstand lieferte bei Behandlung mit Wasser Orthosulfobenzoesäure vom Schmp. 69°, die als solche durch Eigenschaften und Schmelzpunkt einer Gemischprobe sichergestellt wurde.

Wurde andererseits Bis-3,3'-benz(i)thiazolylen-1,2-dihydrid mit roter rauchender Salpetersäure unter Umrühren versetzt und nach beendigter Gasentwicklung nach Zugabe von Eis filtriert, so schied sich nach Eindampfen des Filtrats im Vakuum ein Öl ab. Dieses wurde mehrmals mit Ammoniak eingedampft, die Lösung hinterließ einen festen Körper, der nach vorsichtigem Decken mit wenig Wasser bei 238° schmolz, und einen Ammoniakgehalt zeigte, der ungefähr dem Ammonsalz der Säure (III) entsprach.